

[発明の名称]

F P D用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いたF P D

[発明の背景]

(発明の分野)

本発明は、P D P (Plasma Display Panel: プラズマディスプレイパネル)、P A L C (Plasma Addressed Liquid Crystal display) 等のF P D (Flat Panel Display) 用保護膜及びその製造方法並びにこれを用いたF P Dに関するものである。

(従来技術の説明)

従来より、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの真空プロセスを用いてF P Dの保護膜を形成する方法と比較し、低コストで量産性に優れた保護膜の形成方法として、M g O粉末、M g (O H)<sub>2</sub>粉末、M g O粉末及びM g (O H)<sub>2</sub>の混合粉末、或いは希土類酸化物粉末を含有したペースト又はコーティング液を用い、スクリーン印刷法、スピンコート法、スプレーコート法などの湿式プロセスにより形成する方法が提案されている(例えば特開平3-67437号、特開平7-220640号、特開平7-147136号、特開平7-335134号、特開平8-111177号、特開平8-111178号、特開平8-212917号、特開平6-325696号、特開平8-167381号、特開平8-264125号、特開平9-12940号、特開平9-12976号、特開平8-96718号など)。

また、この種の保護膜として、背面ガラス基板上に放電維持電極対と誘電体層と保護層とが積層され、前面ガラス基板の裏面に蛍光体層が形成され、両基板間に放電により紫外線を発生する不活性ガスが封止され、更に保護層が二次電子放出材料のフッ素化M g Oにより形成されたプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料が開示されている(特開平7-201280号)。この二次電子放出材料では、保護層はM g Oを構成する酸素の一部をフッ素で置換する、即ちM g Oイオン結晶を形成する格子の酸素原子位置の一部をフッ素原子で置換することにより、M g O<sub>1-x-y</sub>F<sub>y</sub>(但し、0<X<1、0<Y<1)の一般式で表され

るフッ素化MgOにて構成される。

このプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料では、保護層として $MgO_{1-x-y}F_y$ で表されるフッ素化MgOを用いたので、原子価制御により局在準位が作られ、放電開始電圧を下げるができる。この結果、高精細のパネル形成が可能となり、経時的にも安定な保護膜が得られるようになっている。

一方、PDPの保護膜は直接、放電空間に接しているため、放電特性に最も重要な役割を担うキーマテリアルであり、従来より2次電子放出能が高く、耐スパッタ性、光透過性及び絶縁性に優れたMgO膜が使用されている。

しかし、このMgO膜は工程途中で大気中に曝されると、容易に $CO_2$ や $H_2O$ と反応して変質することから、MgO本来の特性を得るためには、パネル封着後、真空加熱下での長時間の脱ガス排気処理が必要であることが知られている【例えば、佐藤編；最新プラズマディスプレイ製造技術（（株）プレスジャーナル）：p.118-123及びp.291-295（1997）】。これによれば、 $H_2O$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ 等の不純物ガスがPDPの放電特性やパネル内の構成材料に悪影響を与え、特に $CO_2$ による汚染はパネル特性を回復不能なまでに悪化させるとしている。

このため、MgOの変質を防止するため、MgO表面を他の透湿性の少ない材料でコーティングすることが提案されている（特開平10-149767号、W. T. Lee et al.; "LaF<sub>3</sub> coated MgO protecting layer in AC-Plasma Display Panels", IDW'99, p.72-75.）

上記特開平10-149767号公報には、保護膜を形成した後に、この保護膜上に透湿性の低い一時保護膜を形成し、その後一時保護膜を除去するPDPの製造方法が提案されている。この方法によりPDPの製造途中では、保護膜の表面が一時保護膜により保護されているので、保護膜の表面に変質層が形成されない。この結果、放電特性の良好な保護膜を得ることができるとともに、保護膜の変質層の熱分解処理が不要になる。

またW. T. Leeらの上記文献では、MgO保護膜上に透湿性の低いLaF<sub>3</sub>をコーティングすることで、MgO保護膜の変質を抑えるとともに、より高い2次電子放出特性及びより低い放電特性を実現できることが提案されている。

しかし、上記従来各公報に記載された保護膜の形成方法では、 $MgO$ 粉末、 $Mg(OH)_2$ 粉末、或いは $MgO$ 粉末及び $Mg(OH)_2$ の混合粉末を焼成して得られた $MgO$ 粉末や希土類酸化物粉末が微粒子であるため、表面積が大きく、この表面は大気中の炭酸ガスや水分と比較的に容易に反応して炭酸塩や水酸化物に変化するおそれがあった。このためFPDの放電中に炭酸ガスや水分が放電空間中に放出され、放電特性が低下する問題点があった。

また、上記従来の特開平7-201280号公報に示されたプラズマディスプレイパネル用の二次電子放出材料では、保護層全体が $MgO_{1-x-y}F_y$ で表されるフッ素化 $MgO$ により構成され、この保護層と基板（誘電体層）との熱膨張係数の差が比較的大きいため、保護層として $MgO$ 膜を用いた場合より保護層と基板（誘電体層）との密着性及び整合性が低下し、かつ電気絶縁性が劣る問題点があった。

また、上記従来の特開平10-149767号公報及びW.T.Leeらの文献に記載されたPDPの製造方法では、一時保護膜を形成する際に一時保護膜と保護膜とを整合させることが難しく、一時保護膜にクラックが発生したり、或いは一時保護膜が剥離する場合があります、一時保護膜による保護膜の変質防止効果が不十分であった。これを改善するために、一時保護膜を保護膜に厚く積層させる方法が考えられるが、この方法では一時保護膜の除去時に多量の不純物（一時保護膜の分解物）が生成される問題点があった。

更に上記W.T.Leeらの文献では、 $MgO$ 上に5~90nmの $LaF_3$ を積層させており、このような2層構造では、上層膜の $LaF_3$ がスパッタにより除去されると、放電電圧が急激に変化するため、十分な寿命が得られない問題点があった。

#### [発明の要約]

本発明の第1の目的は、基板（誘電体層）との密着性及び整合性の低下を防止でき、かつ電気絶縁性の低下を防止できる、FPD用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、FPD製造過程における膜本体、膜体又は保護膜中の $MgO$ 等が大気中の $CO_2$ ガスや $H_2O$ ガスと反応するのをフッ化物層が阻止或い

は抑制することにより、 $MgO$ 等がFPDに有害な $MgCO_3$ や $Mg(OH)_2$ 等に変質するのを防止或いは抑制できる、即ち膜本体、膜体又は保護膜の耐環境性を向上できる、FPD用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、膜本体の表面にフッ化物層を形成する前に、 $MgO$ 等の炭酸塩( $MgCO_3$ 等)や水酸化物( $Mg(OH)_2$ 等)が生成されるのを防止或いは抑制することにより、FPD製造の後工程である真空排気加熱工程を短縮又は省略することができる、FPD用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第4の目的は、膜本体の表面、或いは膜体を形成する $MgO$ 粉末等の表面に、二次電子放出能の高いフッ化物層を比較的容易に形成できる、FPD用保護膜及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第5の目的は、製造工数を大幅に低減できる、保護膜を用いたFPDを提供することにある。

本発明の第6の目的は、フッ化物層の保護膜との整合性を良好にすることにより、FPD製造工程におけるフッ化物層へのクラックの発生及びフッ化物層の剝離を防止することができ、フッ化物層による保護膜の変質防止効果を向上することができる、FPD用保護膜の製造方法を提供することにある。

本発明の第7の目的は、FPD組立て後にフッ化物層を除去することにより、放電特性を向上することができる、FPD用保護膜及びこれを用いたFPDを提供することにある。

請求項1に係る発明は、図1及び図2に示すように、基板13の表面に $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体14aと、この膜本体14aの表面に形成されたフッ化物層14bとを備えたFPD用保護膜である。

この請求項1に記載されたFPD用保護膜では、膜本体14aの表面がフッ化物層14bにより被覆されるため、FPD10(図2参照)の製造過程において保護膜14が大気中に長時間曝されても、膜本体14a中の $MgO$ 等が大気中の $CO_2$ ガスや $H_2O$ ガスと殆ど反応しない。この結果、膜本体14a中の $MgO$ 等

がFPD10の機能を損なうおそれのある $MgCO_3$ や $Mg(OH)_2$ 等に変質することは殆どない。

また基板13には保護膜14のうち基板13と熱膨張係数が略同一の膜本体14aが接着されるので、熱サイクルにより保護膜14が基板13から剥離せず、保護膜14の基板13に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

請求項2に係る発明は、図3及び図4に示すように、基板13の表面に $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成される膜体34aがフッ化物層にて被覆された $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を用いて形成されたFPD用保護膜である。

この請求項2に記載されたFPD用保護膜では、 $MgO$ 粉末等の表面がフッ化物層により被覆されるため、FPD10（図4参照）の製造過程において保護膜34が大気中に長時間曝されても、膜体34a中の $MgO$ 等が大気中の $CO_2$ ガスや $H_2O$ ガスと殆ど反応しない。この結果、膜体34a中の $MgO$ 等がFPD10の機能を損なうおそれのある $MgCO_3$ や $Mg(OH)_2$ 等に変質することは殆どない。また $MgO$ 粉末等の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、この $MgO$ 粉末等の機械的特性は表面にフッ化物層のない $MgO$ 粉末等と略同一である。

またフッ化物層14bは $MO_xF_y$ （Mは $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、アルカリ土類複合金属、希土類金属、或いはアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$ 、 $0 < Y \leq 4$ である。）であることが好ましい。

またフッ化物層14bをガス状フッ素化剤と $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかとの反応によって得ることが好ましい。

更にガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $BF_3$ 、 $SbF_5$ 又は $SF_6$ のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、フッ化物層の厚さを0.1～1000nmの範囲内に設定することが好ましい。

請求項 7 に係る発明は、図 1 及び図 2 に示すように、基板 1 3 の表面に  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体 1 4 a を形成する工程と、この膜本体 1 4 a をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体 1 4 a の表面にフッ化物層 1 4 b を形成する工程とを含む FPD の保護膜の製造方法である。

この請求項 7 に記載された FPD 用保護膜の製造方法では、膜本体 1 4 a 中の  $MgO$  等が FPD 1 0 (図 2 参照) の機能にとって有害な  $MgCO_3$  や  $Mg(OH)_2$  等に殆ど変質しないため、後工程で上記  $MgCO_3$  や  $Mg(OH)_2$  等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPD 1 0 の製造コストを低減できる。

請求項 8 に係る発明は、請求項 7 に係る発明であって、更に図 1 及び図 2 に示すように、基板 1 3 の表面に膜本体 1 4 a を真空中で形成する工程と、この膜本体 1 4 a を大気に暴露させずに真空中又は不活性ガス雰囲気中でガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体 1 4 a の表面にフッ化物層 1 4 b を形成する工程とを含むことを特徴とする。

この請求項 8 に記載された FPD 用保護膜の製造方法では、基板 1 3 の表面に膜本体 1 4 a を形成した後であって、膜本体 1 4 a の表面にフッ化物層 1 4 b を形成する前に、膜本体 1 4 a を大気に暴露しないため、膜本体 1 4 a の表面に FPD に有害な  $MgO$  等の炭酸塩 ( $MgCO_3$  等) や水酸化物 ( $Mg(OH)_2$  等) の生成を防止或いは抑制することができる。

請求項 9 に係る発明は、請求項 7 に係る発明であって、更に図 1 及び図 2 に示すように、基板 1 3 の表面に膜本体 1 4 a を真空中で形成する工程と、この膜本体 1 4 a を大気に暴露した後に膜本体 1 4 a を大気中で焼成して膜本体 1 4 a を活性化させる工程と、ガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体 1 4 a の表面にフッ化物層 1 4 b を形成する工程とを含むことを特徴とする。

この請求項 9 に記載された FPD 用保護膜の製造方法では、基板 1 3 の表面に膜本体 1 4 a を形成した後にこの膜本体 1 4 a を大気に暴露して、膜本体 1 4 a

の表面にFPDに有害なMgO等の炭酸塩(MgCO<sub>3</sub>等)や水酸化物(Mg(OH)<sub>2</sub>等)が生成されても、膜本体14aを大気中で焼成することにより膜本体14aが活性化され、膜本体14aの表面のMgO等の炭酸塩(MgCO<sub>3</sub>等)や水酸化物(Mg(OH)<sub>2</sub>等)がCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Oとして除去される。この状態で膜本体14aの表面にフッ化物層14bを形成することにより、膜本体14aの表面がフッ化物層14bにより保護され、MgO等の炭酸塩(MgCO<sub>3</sub>等)や水酸化物(Mg(OH)<sub>2</sub>等)の生成を防止或いは抑制することができる。

請求項10に係る発明は、請求項8又は9に係る発明であって、更に図1及び図2に示すように、表面に膜本体14a及びフッ化物層14bが形成された基板13のパネル組立て前、組立て中又は組立て後に大気中で焼成することにより膜本体14aの活性化を行うことを特徴とする。

この請求項10に記載されたFPD用保護膜の製造方法では、膜本体14aの表面にフッ化物層14bを形成した後に大気中で焼成すると、膜本体14aが活性化されるので、膜本体14aに僅かにMgO等の水酸化物(Mg(OH)<sub>2</sub>等)が生成されてもH<sub>2</sub>Oとして除去でき、その後の大気中の水分による膜本体14aの再汚染速度を低下させることができる。

請求項11に係る発明は、図3及び図4に示すように、MgO、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することによりMgO、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末をフッ化物層にて被覆する工程と、このフッ化物層により被覆されたMgO、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して膜用ペースト又は膜用分散液を調製する工程と、膜用ペースト又は膜用分散液を用いて基板13の表面に膜体34aを形成する工程とを含むFPD用保護膜の製造方法である。

この請求項11に記載されたFPD用保護膜の製造方法では、膜体34a中のMgO等がFPD10(図4参照)の機能にとって有害なMgCO<sub>3</sub>やMg(OH)<sub>2</sub>

), 等に殆ど変質しないため、後工程で上記  $MgCO_3$  や  $Mg(OH)_2$  等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPD10の製造コストを低減できる。

また請求項7ないし11いずれかに係る発明において、圧力が1~760 Torrのガス状フッ素化剤により、 $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体14a、或いは $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を表面処理することが好ましい。

また請求項7ないし11いずれかに係る発明において、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $BF_3$ ,  $SbF_5$ 又は $SF_6$ のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。

請求項14に係る $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末は、請求項2記載のFPD用保護膜34を形成するためにフッ化物層により被覆されて作製される。

請求項15に係る粉末は、請求項14記載の粉末を被覆するフッ化物層の厚さが0.1~1000nmであることを特徴とする。

請求項16に係る膜用ペーストは、請求項14又は15記載のフッ化物層にて被覆された $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して調製される。

請求項17に係る膜用分散液は、請求項14又は15記載のフッ化物層にて被覆された $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して調製される。

上記フッ化物層にて被覆された膜用ペースト又は膜用分散液を用いることにより、請求項2に記載された膜体を容易に形成することができる。

請求項 18 に係る発明は、請求項 1 ないし 6 いずれか記載の保護膜を用いたことを特徴とする FPD である。

この請求項 18 に記載された FPD では、FPD の製造工数を大幅に低減できるので、安価に FPD を製造できる。

請求項 19 に係る発明は、図 5 に示すように、基板 13 の表面にアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物からなる保護膜 54 を形成する工程と、保護膜 54 をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより保護膜 54 の表面にフッ化物層 55 を形成する工程と、上記基板 13 を用いて FPD 10 を組立てた後にフッ化物層 55 を除去する工程とを含む FPD 用保護膜の製造方法である。

この請求項 19 に記載された FPD 用保護膜の製造方法では、保護膜 54 とガス状フッ素化剤との直接反応により保護膜 54 表面にフッ化物層 55 が形成され、保護膜 54 の表面がフッ化物層 55 により被覆される。このため、FPD 10 の製造過程において保護膜 54 が大気中に長時間曝されても、保護膜 54 が大気中の  $\text{CO}_2$  ガスや水蒸気と殆ど反応しない。この結果、保護膜 54 が FPD 10 の機能を損なうおそれのあるアルカリ土類金属酸化物等の炭酸塩や水酸化物に変質することは殆どない。一方、フッ化物層 55 の保護膜 54 との整合性は良好であるため、フッ化物層 55 へのクラックの発生やフッ化物層 55 の剥離を防止することができ、保護膜 54 の変質保護効果を向上することができる。

またフッ化物層は  $\text{MO}_x\text{F}_y$  (但し、M はアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$ 、 $0 < Y \leq 4$  である。) であることが好ましく、フッ化物層をガス状フッ素化剤と、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物との反応により得ることが好ましい。

更にガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 、又は  $\text{SF}_6$  のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、フッ化物層の厚さを  $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$  の範囲内に設定することが好ましい。

請求項 24 に係る発明は、図 5 に示すように、請求項 19 ないし 23 いずれかの方法により製造された FPD 用保護膜 54 である。

請求項 25 に係る発明は、図 5 (d) に示すように、請求項 24 記載の保護膜 54 を用いた FPD 10 である。

これらの請求項 24 又は 25 に記載された FPD 用保護膜では、FPD 10 の組立て後にフッ化物層 55 が除去されるので、FPD 10 の放電特性を向上することができる。

#### [図面の簡単な説明]

図 1 は本発明第 1 実施形態の保護膜が形成された前面基板の断面図である。

図 2 はその前面基板が組込まれた PDP の要部断面図である。

図 3 は本発明第 2 実施形態の保護膜が形成された前面基板の断面図である。

図 4 はその前面基板が組込まれた PDP の要部断面図である。

図 5 は本発明第 3 実施形態の保護膜を用いた PDP の製造手順を示す工程図である。

図 6 は実施例 301 ~ 303 及び比較例 301 の熱処理温度を変えたときの、膜本体の汚染量の時間に対する変化を示す図である。

図 7 は実施例 302, 304 及び 305 の熱処理時間を変えたときの、膜本体の汚染量の時間に対する変化を示す図である。

図 8 はフッ素化処理を行った実施例 306 及び 307 の膜本体の汚染量の時間に対する変化を示す図である。

#### [好適な実施例の説明]

次に本発明の第 1 の実施の形態を図面に基づいて説明する。

本発明の FPD としては PDP、PALC 等が挙げられる。この実施の形態では PDP について説明する。

図 1 及び図 2 に示すように、AC 型の PDP 10 は背面ガラス基板 11 上に所定の間隔をあけて形成された隔壁 12 を介して前面ガラス基板 13 を被せることにより構成される。前面ガラス基板 13 の両面のうち背面ガラス基板 11 に対向

する面には表示電極 1 6 及び透明誘電体層 1 7 を介して膜本体 1 4 a が形成され、この膜本体 1 4 a の表面にはフッ化物層 1 4 b が形成される。背面ガラス基板 1 1 と前面ガラス基板 1 3 と隔壁 1 2 とにより多数の放電セル 1 8 が区画形成され、背面ガラス基板 1 1 上には放電セル 1 8 内に位置しかつ上記表示電極 1 6 に対向するようにアドレス電極 1 9 が形成される。また放電セル 1 8 内には隔壁 1 2 の側面から背面ガラス基板 1 1 の上面にかけて蛍光体層 2 1 が形成される。更に放電セル 1 8 内には放電ガス（図示せず）が注入される。

上記フッ化物層 1 4 b は  $\text{MO}_x\text{F}_y$  (M は Mg, Ca, Sr, Ba, アルカリ土類複合金属又は希土類金属、或いはアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$ ,  $0 < Y \leq 4$  である。) であり、例えば  $\text{MF}_3$  層,  $\text{MO}_{0.5}\text{F}$  層,  $\text{MO}_{0.5}\text{F}_{1.5}$  層,  $\text{MF}_4$  層,  $\text{MOF}_3$  層,  $\text{MF}_3$  層,  $\text{MOF}$  層,  $\text{MF}_{1.5}$  層又は  $\text{MOF}_{0.5}$  層等である。またフッ化物層 1 4 b は膜本体 1 4 a を形成する MgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかと、ガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SbF}_3$  又は  $\text{SF}_4$  のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層 1 4 b の厚さは MgO 等の  $\text{CO}_2$  ガスや  $\text{H}_2\text{O}$  ガスとの反応阻止向上と、MgO 等とガス状フッ素化剤との反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは 0.1 ~ 1000 nm の範囲内、更に好ましくは 0.1 ~ 100 nm の範囲内に形成される。フッ化物層 1 4 b の厚さを 0.1 ~ 1000 nm の範囲内に限定したのは、1000 nm を越えると、MgO 等とガス状フッ素化剤との反応時間が長くなって作業性が悪くなるためである。

このように構成された PDP の保護膜の製造方法を説明する。

#### [1] 蒸着法による膜本体の形成

先ず図 1 に示すように、前面ガラス基板 1 3 の表面に表示電極 1 6 となる Ag や Au 等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後、上記前面ガラス基板 1 3 の表面に透明誘電体層 1 7 となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板 1 3 の表面全体に

塗布し乾燥する。上記前面ガラス基板13を大気中で100～200℃に10～60分間保持して乾燥した後、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成する。

次に純度が99.5%以上のMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法等の蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着して膜本体14を形成する。この膜本体14の成膜条件は、加速電圧が5～30kV、蒸着圧力が $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2}$  Pa、蒸着距離が100～1000mmの範囲内にあることが好ましい。更にこの前面ガラス基板13をガス状フッ素化剤雰囲気中(温度10～100℃)に0.1～120分間保持して膜本体14aの表面を改質し、膜本体14aの表面にフッ化物層14bを形成する。上記ガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF<sub>3</sub>、SbF<sub>3</sub>又はSF<sub>6</sub>のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、このガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは1～760 Torr、更に好ましくは10～300 Torrの範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を1～760 Torrの範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

## [2] スパッタリング法による膜本体の形成

先ず上記[1]と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が99.5%以上の5インチサイズのMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかのターゲットを用いて、スパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように膜本体を形成する。この膜本体の成膜条件は、高周波出力が1kW、スパッタ圧力が0.50～3.0Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が5～50%、基板温度が20～300℃の範囲内であることが好ましい。

次に上記[1]と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成する。

### 〔3〕スクリーン印刷法による膜本体の形成

予め気相法や液中合成法等により平均粒径が $50 \sim 2000 \text{ \AA}$ の $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を作製しておく。先ず前面ガラス基板の表面に表示電極となる $\text{Ag}$ や $\text{Au}$ 等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板の表面に透明誘電体層となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板の表面全体に塗布し乾燥する。次いで膜本体となる $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末と、バインダと、溶媒とを所定の割合で混合して膜用ペーストを調製し、このペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層の表面全体に塗布し乾燥する。

上記バインダとしてはアルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド、有機酸化合物、アセチルアセトネート（例えば、有機酸マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトネート）、或いはエチルセルロースやエチルシリケート等が用いられ、溶媒としては $\alpha$ -テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末と、バインダと、溶媒との混合割合は $0 \sim 10$ 重量%と、 $10 \sim 100$ 重量%と、 $0 \sim 30$ 重量%とにそれぞれ設定されることが好ましい。

次に上記前面ガラス基板を大気中で $100 \sim 200^\circ\text{C}$ に $10 \sim 60$ 分間保持して乾燥した後に、大気中で $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に $10 \sim 60$ 分間保持して焼成する。更に上記〔1〕と同様に前面ガラス基板をガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成する。

### 〔4〕スピンコート法による膜本体の形成

上記〔3〕と同様に、前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、膜本体となる $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化

物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末と、バインダと、溶媒とを所定の割合で混合して膜用分散液を調製し、この分散液をスピンコート法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしてはアルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド、有機酸化合物、アセチルアセトネート（例えば、マグネシウムアルコキシド、有機酸マグネシウム、マグネシウムアセチルアセトネート）、或いはエチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはアルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記MgO、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末と、バインダと、溶媒との混合割合は0～40重量%と、0.1～10重量%と、55～99.9重量%とにそれぞれ設定されることが好ましい。この前面ガラス基板を大気中で40～100℃に5～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成し、更に上記〔1〕と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成する。

このように製造されたPDPの保護膜では、膜本体14aの表面がフッ化物層14bにより被覆されるため、PDP10の製造過程において保護膜14が大気中に長時間曝されても、膜本体14a中のMgO等が大気中のCO<sub>2</sub>ガスやH<sub>2</sub>Oガスと殆ど反応しない。この結果、膜本体14a中のMgO等がPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO<sub>3</sub>やMg(OH)<sub>2</sub>等に変質することは殆どないので、膜本体14aの耐環境性を向上できる。

また、膜本体14a中のMgO等がMgCO<sub>3</sub>やMg(OH)<sub>2</sub>等に変質しないため、後工程で上記MgCO<sub>3</sub>やMg(OH)<sub>2</sub>等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、PDP10の製造コストを低減できる。

更に透明誘電体層17には保護膜14のうち誘電体層17と熱膨張係数が略同一の膜本体14aが接着されるので、熱サイクルにより保護膜14が透明誘電体層17から剥離せず、保護膜14の誘電体層17に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

なお、上記〔1〕及び〔2〕の保護膜14の形成過程において、下記の〔a〕

又は〔b〕のような処理を施すことが好ましい。

〔a〕ガラス基板13の表面に膜本体14aを真空中で形成し、この膜本体14aを大気に暴露させずに真空中又は不活性ガス雰囲気中でガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体14aの表面にフッ化物層14bを形成する。上記不活性ガス雰囲気とは、アルゴンガス又はN<sub>2</sub>ガスの雰囲気であることが好ましく、純度が4N(99.99%)以上であり、露点がマイナス65℃以下であり、更にCO<sub>2</sub>及びCOの濃度が5.0体積ppm以下であることが好ましい。

このような処理を施すことにより、基板13の表面に膜本体14aを形成した後であって、膜本体14aの表面にフッ化物層14bを形成する前に、膜本体14aを大気に暴露しないため、膜本体14aの表面にFPDに有害なMgO等の炭酸塩(MgCO<sub>3</sub>等)や水酸化物(Mg(OH)<sub>2</sub>等)の生成を防止或いは抑制することができる。

〔b〕基板13の表面に膜本体14aを真空中で形成し、この膜本体14aを大気に暴露した後に膜本体14aを大気中で焼成して膜本体14aを活性化させ、更にガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体14aの表面にフッ化物層14bを形成する。上記膜本体14aの大気中での焼成温度は250～550℃、好ましくは350～450℃であり、焼成時間は0.1～24時間、好ましくは0.2～1時間である。上記範囲の温度及び時間で焼成することにより膜本体14aが活性化される。また上記大気とは、大気圧P<sub>1</sub>が0.1atm≤P<sub>1</sub>≤5.0atm(好ましくは1.0atm)であり、大気中のN<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O及びCO<sub>2</sub>の含有割合V<sub>N<sub>2</sub></sub>、V<sub>O<sub>2</sub></sub>、V<sub>H<sub>2</sub>O</sub>及びV<sub>CO<sub>2</sub></sub>が以下のものをいう。

$$65\text{体積}\% \leq V_{N_2} \leq 5.0\text{体積}\% \text{ (好ましくは } 78.1\text{体積}\%)$$

$$10\text{体積}\% \leq V_{O_2} \leq 30\text{体積}\% \text{ (好ましくは } 21.0\text{体積}\%)$$

$$0\text{体積}\% \leq V_{H_2O} \leq 5\text{体積}\% \text{ (好ましくは } 2.5\text{体積}\% \text{以下)}$$

$$0\text{体積}\% \leq V_{CO_2} \leq 0.1\text{体積}\% \text{ (好ましくは } 0.03\text{体積}\% \text{以下)}$$

但し、zは1又は2である。またこの大気には他の不純物ガス(Hydrocarbon等)を0.1体積%以下含むこともある。

このような処理を施すことにより、基板13の表面に膜本体14aを形成した後にこの膜本体14aを大気に暴露して、膜本体14aの表面にFPDに有害な

MgO等の炭酸塩(MgCO<sub>3</sub>等)や水酸化物(Mg(OH)<sub>2</sub>等)が生成されても、膜本体14aを大気中で焼成することにより膜本体14aが活性化され、膜本体14aの表面のMgO等の炭酸塩(MgCO<sub>3</sub>等)や水酸化物(Mg(OH)<sub>2</sub>等)がCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Oとして除去される。この状態で膜本体14aの表面にフッ化物層14bを形成することにより、膜本体14aの表面がフッ化物層14bにより保護され、MgO等の炭酸塩(MgCO<sub>3</sub>等)や水酸化物(Mg(OH)<sub>2</sub>等)の生成を防止或いは抑制することができる。

なお、上記[a]及び[b]において、表面に膜本体14a及びフッ化物層14bが形成された基板13のパネル組立て前、組立て中又は組立て後に大気中で焼成することにより膜本体14aの活性化を行うことが好ましい。この大気中における焼成の焼成温度及び大気は上記[b]の場合と同一である。

このような焼成により、膜本体14aが活性化されるので、膜本体14aに僅かにMgO等の水酸化物(Mg(OH)<sub>2</sub>等)が生成された場合でも、H<sub>2</sub>Oとして除去でき、その後の大気中の水分による膜本体14aの再汚染速度を低下させることができる。

図3及び図4は本発明の第2の実施の形態を示す。図3及び図4において図1及び図2と同一符号は同一部品を示す。

この実施の形態では、前面ガラス基板13の表面に表示電極16及び透明誘電体層17を介して保護膜34である膜体34aが形成され、この膜体34aがフッ化物層にて被覆されたMgO、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を用いて形成される。上記フッ化物層は第1の実施の形態のフッ化物層と同様に、MO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>(MはMg、Ca、Sr、Ba、アルカリ土類金属若しくは希土類金属、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、0 ≤ X < 2, 0 < Y ≤ 4である。)であり、例えばMF<sub>3</sub>層、MO<sub>0.5</sub>F層、MO<sub>0.25</sub>F<sub>1.5</sub>層、MF<sub>4</sub>層、MOF<sub>2</sub>層、MF<sub>2</sub>層、MOF層、MF<sub>1.5</sub>層又はMOF<sub>0.5</sub>層等である。またフッ化物層はMgO等とガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF<sub>3</sub>、SbF<sub>3</sub>又はSF<sub>4</sub>のいずれか、特にフ

ッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層の厚さはMgO等のCO<sub>2</sub>ガスやH<sub>2</sub>Oガスとの反応阻止向上と、MgO等とガス状フッ素化剤との反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは0.1~1000nmの範囲内、更に好ましくは0.1~100nmの範囲内に形成される。フッ化物層の厚さを0.1~1000nmの範囲内に限定したのは、1000nmを越えるとMgO等とガス状フッ素化剤との反応時間が長くなって作業性が悪くなるためである。上記以外は第1の実施の形態と同一に構成される。

このように構成されたPDPの保護膜の製造方法を説明する。

#### [1] スクリーン印刷法による膜体の形成

先ず気相法や液中合成法等により平均粒径が50~2000ÅのMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を作製する。次いでこのMgO粉末等をガス状フッ素化剤雰囲気中(温度10~100℃)に0.1~120分間保持してMgO粉末等の表面を改質し、MgO粉末等の表面にフッ化物層を形成する。上記ガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF<sub>3</sub>、SbF<sub>5</sub>又はSF<sub>6</sub>のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましく、このガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは1~760 Torr、更に好ましくは10~300 Torrの範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を1~760 Torrの範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

次に図3に示すように、前面ガラス基板13の表面に表示電極16となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板13の表面に透明誘電体層17となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板13の表面全体に塗布し乾燥する。また膜体34aとなるMgO粉末等(上記表面がフッ化物層により被覆されたMgO粉末等)、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合して膜用ペーストを調製し、このペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層17の表面全体に塗布し乾燥する。上記バインダとしてはアルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド、有機酸化合物、アセチルアセトネート(例えば、有機酸

マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトネート)、或いはエチルセルロースやエチルシリケート等が用いられ、溶媒としては $\alpha$ -テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記MgO粉末等と、バインダと、溶媒との混合割合は0.1~10重量%と、10~99.9重量%と、0~30重量%とにそれぞれ設定されることが好ましい。更に上記前面ガラス基板13を大気中で100~200℃に10~60分間保持して乾燥した後に、大気中で500~600℃に10~60分間保持して焼成する。

## 〔2〕スピンコート法による膜体の形成

先ず上記〔1〕と同様にしてMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末の表面をフッ化物層により被覆する。次に前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、膜体となるMgO粉末等(上記表面がフッ化物層により被覆されたMgO粉末等)、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合して膜用分散液を調製し、この分散液をスピンコート法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしてはアルカリ土類金属や希土類金属のアルコキシド、有機酸化合物、アセチルアセトネート(例えば、マグネシウムアルコキシド、有機酸マグネシウム、マグネシウムアセチルアセトネート、トリフルオロ酢酸マグネシウム、マグネシウムトリフルオロアセチルアセトネート、マグネシウムヘキサフルオロアセチルアセトネート)、或いはエチルシリケート等が用いられ、溶媒としてはアルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記MgO粉末等と、バインダと、溶媒との混合割合は1~40重量%と、0.1~10重量%と、55~98.9重量%とにそれぞれ設定されることが好ましい。更に上記前面ガラス基板を大気中で40~100℃に5~60分間保持して乾燥した後に、大気中で500~600℃に10~60分間保持して焼成する。

このように製造されたPDP用保護膜では、膜体34aとなるMgO粉末等の表面がフッ化物層により被覆されるため、PDP10の製造過程において膜体34aが大気中に長時間曝されても、膜体34a中のMgO粉末等が大気中のCO

、ガスやH<sub>2</sub>Oガスを殆ど反応しない。この結果、膜体34a中のMgO粉末等がPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO<sub>3</sub>やMg(OH)<sub>2</sub>等に変質することは殆どないので、膜体34aの耐環境性を向上できる。

また膜体34a中のMgO粉末等がPDP10の機能を損なうおそれのあるMgCO<sub>3</sub>やMg(OH)<sub>2</sub>等に殆ど変質しないため、後工程で上記MgCO<sub>3</sub>やMg(OH)<sub>2</sub>等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、PDP10の製造コストを低減できる。

更に上記MgO粉末等の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、このMgO粉末等の機械的特性は表面にフッ化物層のないMgO粉末等と略同一である。

図5は本発明の第3の実施の形態を示す。図5において図1及び図2と同一符号は同一部品を示す。

この実施の形態では、保護膜54がアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物からなる。アルカリ土類金属酸化物としては、MgO、CaO、SrO又はBaOが挙げられ、アルカリ土類金属複合酸化物としては、(Ca・Sr)O、(Mg・Sr)O又は(Sr・Ba)Oが挙げられる。また希土類金属酸化物としては、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はLu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が挙げられ、アルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物としては、MRe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MはMg、Ca、Sr又はBaのアルカリ土類金属であり、ReはGd、Y又はLa等の希土類金属である。) や、アルカリ土類金属酸化物に数モル%の希土類金属化合物を添加したもの [MO:Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (具体例: MgO:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)] が挙げられる。

また保護膜54の表面にはフッ化物層55を形成し、このフッ化物層55が形成された保護膜54を用いてPDPを組立てた後に、上記フッ化物層55が除去されるように構成される。このフッ化物層55はMO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (但し、Mはアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属及

び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$ 、 $0 < Y \leq 4$ である。)である。アルカリ土類金属としては、Mg, Ca, Sr又はBaが挙げられ、アルカリ土類金属の複合金属としては、(Ca・Sr)、(Mg・Sr)又は(Sr・Ba)が挙げられる。また希土類金属としては、Y, Gd, Dy, Yb, Nd, Ho, Er, La, Sc, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Tm又はLuが挙げられ、アルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属としては、MRe (MはMg, Ca, Sr又はBaのアルカリ土類金属であり、ReはGd, Y又はLa等の希土類金属である。)や、アルカリ土類金属に数モル%の希土類金属を添加したもの[M:Re (具体的にはMg:La, Mg:Sc, Mg:Y等)]が挙げられる。

上記フッ化物層の具体例としては、MF<sub>2</sub>層、MO<sub>0.5</sub>F層、MO<sub>0.5</sub>F<sub>1.5</sub>層、MF<sub>3</sub>層、MOF<sub>2</sub>層、MF<sub>3</sub>層、MOF層、MF<sub>1.5</sub>層又はMOF<sub>0.5</sub>層が挙げられる。またフッ化物層15は保護膜14を形成するMgOとガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF<sub>3</sub>、SbF<sub>3</sub>又はSF<sub>6</sub>のいずれか、特にフッ素ガス又はフッ化水素ガスを用いることが好ましい。またフッ化物層15の厚さはアルカリ土類金属酸化物等のCO<sub>2</sub>ガスや水蒸気との反応阻止向上と、アルカリ土類金属酸化物等とガス状フッ素化剤との反応時間とのバランスにより決定され、好ましくは0.1~1000nmの範囲内、更に好ましくは0.1~100nmの範囲内に形成される。フッ化物層15の厚さを0.1~1000nmの範囲内に限定したのは、1000nmを越えるとアルカリ土類金属酸化物等とガス状フッ素化剤との反応時間が長くなって作業性が悪くなるためである。

このように構成されたPDPの保護膜の製造方法を説明する。

#### [1] 蒸着法による保護膜の形成

先ず図5(a)に示すように、前面ガラス基板13の表面に表示電極16となるAgやAu等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板13の表面に透明誘電体層17となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板13の表面全体に塗布し乾燥する。上記前面ガラス基板13を大気中で100~200℃に10~60分間保持して乾燥した後に、大気中で500~600℃に10~60

分間保持して焼成する。

次いで純度が99.5%以上のアルカリ土類金属酸化物等（例えばMgO）の焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法等の蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着して保護膜54を形成する（図5（a））。この保護膜54の成膜条件は、加速電圧が5～30kV、蒸着圧力が $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2}$ Pa、蒸着距離が100～1000mmの範囲内にあることが好ましい。次にこの前面ガラス基板13をガス状フッ素化剤雰囲気中（温度10～100℃）に0.1～120分間保持して保護膜54の表面を改質し、保護膜54の表面にフッ化物層55を形成する（図5（b））。上記ガス状フッ素化剤の圧力は好ましくは1～760Torr、更に好ましくは10～300Torrの範囲内に設定される。ガス状フッ素化剤の圧力を1～760Torrの範囲内に限定したのは反応進行度、即ちフッ化物層の厚さの制御を容易にするためである。

上記ガラス基板13をPDP10に組込み（図5（c））、このPDP10の各セル18に除去用放電ガスを封入した後に、表示電極16間に所定の電圧を印加して面放電を開始させ、この放電によるエッチングにより上記フッ化物層55を除去する（図5（d））。更に上記除去用放電ガスを各放電セル18から排出した後に、表示用放電ガスを各放電セル18に封入する。なお、上記フッ化物層55の除去は、除去用放電ガスとしてCF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>等のフッ素を含むガスを用いてプラズマエッチングにより行うことが好ましい。また、上記フッ化物層55の除去処理後には、隔壁と保護膜との間に隔壁上面と略同一面積のフッ化物層55の一部が残る場合がある（図5（d））。

## 〔2〕スパッタリング法による保護膜の形成

先ず上記〔1〕と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が99.5%以上の5インチサイズのMgOターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように保護膜を形成する。この保護膜の成膜条件は、高周波出力が1kW、スパッタ圧力が0.50～3.0Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が5～50%、基板温度が20～300℃の範囲内であることが好ましい。

次に上記〔1〕と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して保護膜の表面を

改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成し、更にこのガラス基板をPDPに組込んだ後に、上記フッ化物層を除去する。

### 〔3〕スクリーン印刷法による保護膜の形成

予め気相法や液中合成法等により平均粒径が $50 \sim 2000 \text{ \AA}$ のアルカリ土類金属酸化物等（例えば、 $\text{MgO}$ ）の粉末を作製しておく。先ず前面ガラス基板の表面に表示電極となる $\text{Ag}$ や $\text{Au}$ 等の電極用ペーストをスクリーン印刷法により所定の間隔をあけて塗布し乾燥・焼成した後に、上記前面ガラス基板の表面に透明誘電体層となる透明ガラスペーストをスクリーン印刷法により前面ガラス基板の表面全体に塗布し乾燥する。次いで保護膜となる上記粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合してペーストを調製し、このペーストをスクリーン印刷法により上記透明誘電体層の表面全体に塗布し乾燥する。

上記バインダとしては有機酸マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルセルロース、エチルシリケート等が用いられ、溶媒としては $\alpha$ -テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テレピン油等が用いられる。また上記粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は $0 \sim 10$ 重量%、 $10 \sim 100$ 重量%及び $0 \sim 30$ 重量%に設定されることが好ましい。

次に上記前面ガラス基板を大気中で $100 \sim 200^\circ\text{C}$ に $10 \sim 60$ 分間保持して乾燥した後に、大気中で $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に $10 \sim 60$ 分間保持して焼成する。更に上記〔1〕と同様に前面ガラス基板をガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成し、このガラス基板をPDPに組込んだ後に、上記フッ化物層を除去する。

### 〔4〕スピンコート法による保護膜の形成

上記〔3〕と同様に、前面ガラス基板の表面に電極用ペースト及び誘電体層用ペーストを塗布し乾燥・焼成した後に、保護膜となるアルカリ土類金属酸化物等（例えば $\text{MgO}$ ）の粉末、バインダ及び溶媒を所定の割合で混合して分散液を調製し、この分散液をスピンコート法により上記透明誘電体層の表面全体に成膜し乾燥する。上記バインダとしてはマグネシウムアルコキシド、有機酸マグネシウム、マグネシウムアセチルアセトネート、エチルシリケート等が用いられ、溶媒

としてはアルコール、セロソルブ等が用いられる。また上記MgO粉末、バインダ及び溶媒の混合割合は0～40重量%、0.1～10重量%及び55～99.9重量%に設定されることが好ましい。この前面ガラス基板を大気中で40～100℃に5～60分間保持して乾燥した後に、大気中で500～600℃に10～60分間保持して焼成し、更に上記[1]と同様にガス状フッ素化剤雰囲気中に保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成し、このガラス基板をPDPに組込んだ後に、上記フッ化物層を除去する。

このように製造されたPDPの保護膜では、保護膜54の表面がフッ化物層55により被覆されるため、PDP10の製造過程において保護膜54が大気中に長時間曝されても、保護膜54が大気中のCO<sub>2</sub>ガスや水蒸気と殆ど反応しない。この結果、保護膜54がPDP10の機能を損なうおそれのあるアルカリ土類金属酸化物等の炭酸塩や水酸化物に変質することは殆どないので、保護膜54の耐環境性を向上できる。

また保護膜54とガス状フッ素化剤との直接反応によりフッ化物層55が形成されるため、フッ化物層55の保護膜54との整合性は良好である。この結果、フッ化物層55へのクラックの発生やフッ化物層55の剥離を防止することができ、保護膜54の変質保護効果を向上することができる。

更に上記方法により製造された前面ガラス基板13をPDP10に組込んだ後に、フッ化物層55が除去されるので、FPD10の放電特性を向上することができる。

なお、上記第1～第3の実施の形態では、FPDとしてPDPを挙げたが、前面ガラス基板の表面に保護膜を形成するものであれば、PALC等でもよい。

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

#### <実施例1>

先ず図1に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5μm）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20μm）をスクリーン印刷法により形成した。次いでこのガラス基板13を大気中で150℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で550℃に30分間保持して焼成した。

[illegible]

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 72 Torr の  $F_2$  ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 とした。

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 25℃）に 1 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 3 とした。

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 とした。

実施例 1 と同様、ガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 25℃）に 60 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 5 とした。

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成し

た後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例6とした。

#### <実施例7>

実施例1と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガスと分圧が752 TorrのN<sub>2</sub>ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例7とした。

#### <実施例8>

実施例1と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度100℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例8とした。

#### <実施例9>

実施例1と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38 TorrのHFガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例9とした。

#### <実施例10>

実施例1と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのHFガスと分圧が752 TorrのN<sub>2</sub>ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例10とした。

#### <実施例11>

実施例1と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのBF<sub>3</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形

成した。このガラス基板を実施例 1 1 とした。

#### <実施例 1 2>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7. 6 T o r r の S b F<sub>3</sub> ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 2 とした。

#### <実施例 1 3>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7. 6 T o r r の S F<sub>6</sub> ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 3 とした。

#### <実施例 1 4>

先ず実施例 1 と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が 9 9 . 9 9 %（4 N）の 5 インチサイズの M g O ターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように膜本体を形成する。この膜本体の成膜条件は、高周波出力が 1 k W、スパッタリング圧力が 1 . 3 3 P a、アルゴンガスに対する酸素濃度が 1 0 %、基板温度が 1 5 0 °C の範囲内であることが好ましい。

次に上記実施例 1 と同様にガラス基板を F<sub>2</sub> ガス雰囲気中保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 4 とした。

#### <実施例 1 5>

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 7 2 T o r r の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 1 5 とした。

#### <実施例 1 6>

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 T o r r の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）

）に1分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例16とした。

#### <実施例17>

実施例14と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例17とした。

#### <実施例18>

実施例14と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に60分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例18とした。

#### <実施例19>

実施例14と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例19とした。

#### <実施例20>

実施例14と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガスと分圧が752 TorrのN<sub>2</sub>ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例20とした。

#### <実施例21>

実施例14と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度100℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例21とした。

#### <実施例22>

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 T o r r の H F ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 2 とした。

#### <実施例 2 3>

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を分圧が 7 . 6 T o r r の H F ガスと分圧が 7 5 2 T o r r の N<sub>2</sub> ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 3 とした。

#### <実施例 2 4>

先ず厚さ 3 m m の前面ガラス基板 1 3 の表面に A g の表示電極 1 6（膜厚 5 μ m）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層（膜厚 2 0 μ m）をスクリーン印刷法により形成した。次いで M g O 成分を含むバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を 7 9 重量%と、M g O 成分を含まないバインダとしてエチルセルロースを 2 重量%と、溶媒として α - テルピネオールを 1 9 重量%を混合して膜用ペーストを調製し、このペーストを上記ガラス基板上にスクリーン印刷法により塗布して膜本体を形成した。

次に上記ガラス基板を大気中で 1 5 0 °C に 3 0 分間保持して乾燥した後に、大気中で 5 5 0 °C に 3 0 分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が 1 5 2 T o r r の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 4 とした。

#### <実施例 2 5>

実施例 2 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 7 2 T o r r の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 2 5 とした。

# Deeds Not Words

### < 实施例 2.7 >

### < 实施例 28 >

### < 实施例 29 >

### < 实施例 30 >

### < 实施例 3 1 >

- 29 -

[illegible]

### < 实施例 3 2 >

実施例 24 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 38 Torr の HF ガス雰囲気中（温度 25℃）に 1 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 32 とした。

### ＜实施例 3 3＞

実施例 2 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が 7.6 Torr の HF ガスと分圧が 752 Torr の N<sub>2</sub> ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 3 3 とした。

### < 实施例 3 4 >

気相法により作製した平均粒径が100ÅのMgO粉末（宇部マテリアルズ製）を5重量％と、MgO成分のバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を75重量％及びエチルセルロースを2重量％と、溶媒として $\alpha$ -テルピネオールを18重量％を混合して粉末含有膜用ペーストを調製した。このMgO粉末含有の膜用ペーストを用いて実施例24と同様にガラス基板の表面に膜本体を形成し、更に膜本体の表面を改質して膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例34とした。

### < 实施例 3 5 >

先ず厚さ 3 mm のガラス基板の表面に Ag の表示電極 16 (膜厚 5  $\mu$ m) をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層 (膜厚 20  $\mu$ m) をスクリーン印刷法により形成した。次いで MgO 成分を含むバインダとしてマグネシウムジエチレングリコールを 1.25 重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを 98.75 重量%とを混合して均一な膜用コーティング液を調製し、このコーティング液を上記ガラス基板上にスピンコート法により塗布して膜本体を成膜した。

次に上記ガラス基板を大気中で60℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で580℃に10分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が152 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例35とした。

#### <実施例36>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が72 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例36とした。

#### <実施例37>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例37とした。

#### <実施例38>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例38とした。

#### <実施例39>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に60分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例39とした。

#### <実施例40>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ

化物層を形成した。このガラス基板を実施例40とした。

#### <実施例41>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガスと分圧が752 TorrのN<sub>2</sub>ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例41とした。

#### <実施例42>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度100℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例42とした。

#### <実施例43>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が38 TorrのHFガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例43とした。

#### <実施例44>

実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのHFガスと分圧が752 TorrのN<sub>2</sub>ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例44とした。

#### <実施例45>

気相法により作製した平均粒径が100 ÅのMgO粉末（宇部マテリアルズ製）を5重量%と、MgO成分のバインダとしてマグネシウムジエトキシドを1.25重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを93.75重量%を混合して均一なMgO粉末含有の膜用コーティング液を調製した。このコーティング液を用いて実施例35と同様にガラス基板の表面に膜本体を形成し、更に膜本体の表面を

改質して膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 5 とした。

#### <実施例 4 6>

気相法により作製した平均粒径が  $100 \text{ \AA}$  の  $\text{MgO}$  粉末（宇部マテリアルズ製） $5 \text{ g}$  を、圧力が  $152 \text{ Torr}$  の  $\text{F}_2$  ガス雰囲気中（温度  $25^\circ\text{C}$ ）に  $10$  分間保持して  $\text{MgO}$  粉末の表面を改質した、即ち  $\text{MgO}$  粉末の表面をフッ化物層により被覆した。この  $\text{MgO}$  粉末を実施例 4 6 の  $\text{MgO}$  粉末とした。

一方、図 3 に示すように、厚さ  $3 \text{ mm}$  の前面ガラス基板 1 3 の表面に  $\text{Ag}$  の表示電極 1 6（膜厚  $5 \mu\text{m}$ ）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層 1 7（膜厚  $20 \mu\text{m}$ ）をスクリーン印刷法により形成した。次に上記表面がフッ化物層により被覆された  $\text{MgO}$  粉末を  $5$  重量％と、バインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を  $75$  重量％及びエチルセルロースを  $2$  重量％と、溶媒として  $\alpha$ -テルピネオールを  $18$  重量％を混合して膜用ペーストを調製し、この膜用ペーストを上記ガラス基板 1 3 上にスクリーン印刷法により塗布して膜体 3 4 a を形成した。更に上記ガラス基板 1 3 を大気中で  $150^\circ\text{C}$  に  $30$  分間保持して乾燥した後に、大気中で  $580^\circ\text{C}$  に  $10$  分間保持して焼成した。このガラス基板 1 3 を実施例 4 6 とした。

#### <実施例 4 7>

実施例 4 6 と同一の  $\text{MgO}$  粉末を、圧力が  $72 \text{ Torr}$  の  $\text{F}_2$  ガス雰囲気中（温度  $25^\circ\text{C}$ ）に  $10$  分間保持して  $\text{MgO}$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $\text{MgO}$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $\text{MgO}$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 4 7 とした。

#### <実施例 4 8>

実施例 4 6 と同一の  $\text{MgO}$  粉末を、圧力が  $38 \text{ Torr}$  の  $\text{F}_2$  ガス雰囲気中（温度  $25^\circ\text{C}$ ）に  $1$  分間保持して  $\text{MgO}$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $\text{MgO}$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $\text{MgO}$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 4 8 とした。

#### <実施例 4 9>

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、圧力が 3 8 T o r r の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 4 9 とした。

#### < 実施例 5 0 >

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、圧力が 3 8 T o r r の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 6 0 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 0 とした。

#### < 実施例 5 1 >

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、圧力が 7 . 6 T o r r の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 1 とした。

#### < 実施例 5 2 >

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、分圧が 7 . 6 T o r r の F<sub>2</sub> ガスと分圧が 7 5 2 T o r r の N<sub>2</sub> ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 2 とした。

#### < 実施例 5 3 >

実施例 4 6 と同一の MgO 粉末を、圧力が 7 . 6 T o r r の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 1 0 0 °C）に 1 0 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 3 とした。

#### <実施例 5 4>

実施例 4 6 と同一の  $MgO$  粉末を、圧力が  $38 \text{ Torr}$  の  $HF$  ガス雰囲気中（温度  $25^\circ C$ ）に 1 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 4 とした。

#### <実施例 5 5>

実施例 4 6 と同一の  $MgO$  粉末を、分圧が  $7.6 \text{ Torr}$  の  $HF$  ガスと分圧が  $752 \text{ Torr}$  の  $N_2$  ガスとの混合ガス雰囲気中（温度  $25^\circ C$ ）に 10 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 5 とした。

#### <実施例 5 6>

実施例 4 6 と同一の  $MgO$  粉末を、圧力が  $7.6 \text{ Torr}$  の  $BF_3$  ガス雰囲気中（温度  $25^\circ C$ ）に 10 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 6 とした。

#### <実施例 5 7>

実施例 4 6 と同一の  $MgO$  粉末を、圧力が  $7.6 \text{ Torr}$  の  $SbF_3$  ガス雰囲気中（温度  $25^\circ C$ ）に 10 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 7 とした。

#### <実施例 5 8>

実施例 4 6 と同一の  $MgO$  粉末を、分圧が  $7.6 \text{ Torr}$  の  $SF_6$  ガス雰囲気中（温度  $25^\circ C$ ）に 10 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 4 6 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 5 8 とした。

した。

#### <実施例 59>

実施例 46 と同一の条件で  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成した。この  $MgO$  粉末を実施例 59 の  $MgO$  粉末とした。

一方、実施例 46 と同様にして前面ガラス基板の表面に表示電極及び透明誘電体層を形成した。次に上記表面がフッ化物層により被覆された  $MgO$  粉末を 5 重量%と、バインダとしてマグネシウムジエトキシドを 1.25 重量%と、溶媒としてエチルセロソルフを 93.75 重量%を混合して膜用分散液を調製し、この膜用分散液を上記ガラス基板 13 上にスピンコート法により塗布して膜体を成膜した。更に上記ガラス基板を大気中で  $60^{\circ}C$  に 30 分間保持して乾燥した後に、大気中で  $580^{\circ}C$  に 10 分間保持して焼成した。このガラス基板を実施例 59 のガラス基板とした。

#### <実施例 60>

実施例 59 と同一の  $MgO$  粉末を、圧力が 72 Torr の  $F_2$  ガス雰囲気中（温度  $25^{\circ}C$ ）に 10 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 59 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 60 とした。

#### <実施例 61>

実施例 59 と同一の  $MgO$  粉末を、圧力が 38 Torr の  $F_2$  ガス雰囲気中（温度  $25^{\circ}C$ ）に 1 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 59 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 61 とした。

#### <実施例 62>

実施例 59 と同一の  $MgO$  粉末を、圧力が 38 Torr の  $F_2$  ガス雰囲気中（温度  $25^{\circ}C$ ）に 10 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 59 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 62 とした。

#### <実施例 6 3>

実施例 5 9 と同一の  $MgO$  粉末を、圧力が  $38\text{ Torr}$  の  $F_2$  ガス雰囲気中（温度  $25^\circ C$ ）に 60 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 3 とした。

#### <実施例 6 4>

実施例 5 9 と同一の  $MgO$  粉末を、圧力が  $7.6\text{ Torr}$  の  $F_2$  ガス雰囲気中（温度  $25^\circ C$ ）に 10 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 4 とした。

#### <実施例 6 5>

実施例 5 9 と同一の  $MgO$  粉末を、分圧が  $7.6\text{ Torr}$  の  $F_2$  ガスと分圧が  $752\text{ Torr}$  の  $N_2$  ガスとの混合ガス雰囲気中（温度  $25^\circ C$ ）に 10 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 5 とした。

#### <実施例 6 6>

実施例 5 9 と同一の  $MgO$  粉末を、圧力が  $7.6\text{ Torr}$  の  $F_2$  ガス雰囲気中（温度  $100^\circ C$ ）に 10 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 6 とした。

#### <実施例 6 7>

実施例 5 9 と同一の  $MgO$  粉末を、圧力が  $38\text{ Torr}$  の  $HF$  ガス雰囲気中（温度  $25^\circ C$ ）に 1 分間保持して  $MgO$  粉末の表面にフッ化物層を形成し、この  $MgO$  粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された  $MgO$  粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 7 とした。

。<実施例 6 8>

実施例 5 9 と同一の MgO 粉末を、分圧が 7.6 Torr の HF ガスと分圧が 752 Torr の N<sub>2</sub> ガスとの混合ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して MgO 粉末の表面にフッ化物層を形成し、この MgO 粉末を用いて、ガラス基板上に実施例 5 9 と同様に膜体を形成した。上記表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 8 とした。

<実施例 6 9>

バインダとしてトリフルオロ酢酸マグネシウムを用い、焼成温度を 500℃としたことを除いて、実施例 5 9 と同様にしてガラス基板上に膜体を形成した。この表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 6 9 とした。

<実施例 7 0>

バインダとしてマグネシウムトリフルオロアセチルアセトネートを用いたことを除いて、実施例 6 9 と同様にしてガラス基板上に膜体を形成した。この表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 7 0 とした。

<実施例 7 1>

バインダとしてマグネシウムヘキサフルオロアセチルアセトネートを用いたことを除いて、実施例 6 9 と同様にしてガラス基板上に膜体を形成した。この表面にフッ化物層が形成された MgO 粉末及び上記ガラス基板を実施例 7 1 とした。

<比較例 1>

実施例 1 と同様にガラス基板の表面に膜本体を電子ビーム蒸着法により形成したが、この膜本体の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 1 とした。

<比較例 2>

実施例 1 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスパッタリング法により形成したが、この膜本体の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 2 とした。

。<比較例 3>

実施例 2 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成

し乾燥・焼成したが、この膜本体の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 3 とした。

#### <比較例 4>

実施例 3 4 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この膜本体の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 4 とした。

#### <比較例 5>

実施例 3 5 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンコート法により形成し乾燥・焼成したが、この膜本体の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例 5 とした。

#### <比較例 6>

実施例 4 5 と同様にガラス基板の表面に膜本体をスピンコート法により形成し乾燥・焼成したが、この膜本体の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例 6 とした。

#### <比較例 7>

表面を改質していない MgO 粉末を用いて、ガラス基板の表面に実施例 4 6 と同様にスクリーン印刷法により膜体を形成した。上記 MgO 粉末及び上記ガラス基板を比較例 7 とした。

#### <比較例 8>

表面を改質していない MgO 粉末を用いて、ガラス基板の表面に実施例 5 9 と同様にスピンコート法により膜体を形成した。上記 MgO 粉末及び上記ガラス基板を比較例 8 とした。

#### <比較試験 1 及び評価>

実施例 1 ~ 4 5 及び比較例 1 ~ 6 のガラス基板上の膜本体表面に形成されたフッ化物層の厚さを X 線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また膜本体の耐環境性は MgO が炭酸塩 ( $MgCO_3$ ) に変化する困難性で評価した。具体的には、炭酸塩層は温度が 40℃で湿度が 90%の大気中に 2 週間放置した後、X 線光電子分光法により MgO 膜の深さ方向の元素分析を行い、炭

酸マグネシウム ( $MgCO_3$ ) に由来するカーボンの確認される深さで評価した。この深さが浅い、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、保護膜が耐環境性に優れていることになる。

更に膜本体の放電開始電圧 ( $V_f$ ) は実施例 1～4 5 及び比較例 1～6 のガラス基板をチャンバ内に設置し、このチャンバ内を排気後、400 Torr の He-2% Xe 混合ガスで満たし、10 kHz の電圧を印加して測定した。

これらの測定結果を表 1～表 4 に示した。

【表 1】

	膜本体(MgO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カゝスの種類及び分圧(Torr)						
			カゝス	分圧	カゝス	分圧			
実施例 1	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	24	1	160
実施例 2	25	10	F <sub>2</sub>	72	—	—	16	1	163
実施例 3	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	10	3	166
実施例 4	25	10	F <sub>2</sub>	38	—	—	15	1	160
実施例 5	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	30	1	156
実施例 6	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	5	7	167
実施例 7	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	6	10	163
実施例 8	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	22	1	157
実施例 9	25	1	HF	38	—	—	5	12	169
実施例10	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	2	15	166
実施例11	25	10	BF <sub>3</sub>	7.6	—	—	4	10	165
実施例12	25	10	SbF <sub>5</sub>	7.6	—	—	5	7	165
実施例13	25	10	SF <sub>4</sub>	7.6	—	—	2	11	168
比較例 1	—	—	—	—	—	—	未処理	17	172

【表 2】

	膜本体(MgO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カ+スの種類及び分圧(Torr)					炭酸塩の 厚さ (nm)	
			カ+ス	分圧	カ+ス	分圧			
実施例14	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	10	1	155
実施例15	25	10	F <sub>2</sub>	72	—	—	9	1	158
実施例16	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	5	1	162
実施例17	25	10	F <sub>2</sub>	38	—	—	9	1	158
実施例18	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	17	1	157
実施例19	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	4	3	162
実施例20	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	4	6	163
実施例21	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	10	1	156
実施例22	25	1	HF	38	—	—	2	7	160
実施例23	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	1	7	160
比較例 2	—	—	—	—	—	—	未処理	10	165

【表3】

	膜本体(MgO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カゝスの種類及び分圧(Torr)					炭酸塩の 厚さ (nm)	
			カゝス	分圧	カゝス	分圧			
実施例24	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	36	2	182
実施例25	25	10	F <sub>2</sub>	72	—	—	24	2	184
実施例26	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	12	5	189
実施例27	25	10	F <sub>2</sub>	38	—	—	20	3	185
実施例28	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	44	1	179
実施例29	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	8	10	190
実施例30	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	8	12	184
実施例31	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	30	1	180
実施例32	25	1	HF	38	—	—	6	15	190
実施例33	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	4	20	189
実施例34	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	420	5	188
比較例 3	—	—	—	—	—	—	未処理	22	196
比較例 4	—	—	—	—	—	—	未処理	510	201

【表 4】

	膜本体(MgO)表面の改質条件						フッ化物層の厚さ(nm)	耐環境性	放電開始電圧 Vf (V)
	温度(℃)	時間(分)	カースの種類及び分圧(Torr)					炭酸塩の厚さ(nm)	
			カース	分圧	カース	分圧			
実施例35	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	42	2	180
実施例36	25	10	F <sub>2</sub>	72	—	—	20	4	185
実施例37	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	8	7	190
実施例38	25	10	F <sub>2</sub>	38	—	—	26	4	185
実施例39	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	35	2	183
実施例40	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	12	8	190
実施例41	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	14	10	184
実施例42	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	30	3	183
実施例43	25	1	HF	38	—	—	6	18	190
実施例44	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	6	18	191
実施例45	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	510	7	189
比較例 5	—	—	—	—	—	—	未処理	30	195
比較例 6	—	—	—	—	—	—	未処理	560	200

表 1～表 4 から明らかなように、比較例 1～3 及び 5 では炭酸塩 (MgCO<sub>3</sub>) が 17 nm, 10 nm, 22 nm 及び 30 nm とかなり厚く膜本体表面に形成され、MgO 粉末を含んだ比較例 4 及び 6 では炭酸塩 (MgCO<sub>3</sub>) がほぼ膜本体全体に形成されたのに対し、実施例 1～45 ではそれぞれ対応する比較例よりも小さい値を示し、1～20 nm と薄くなった。また膜本体の表面に形成されたフッ

化物層の厚さが厚いほど炭酸塩の厚さが薄くなることが判った。

また放電開始電圧は比較例 1 及び 2 では 172 及び 165 V であったのに対し、比較例 1 及び 2 に対応する実施例 1～23 では 155～169 V と若干低くなり、比較例 3～6 では 195～201 V であったのに対し、比較例 3～6 に対応する実施例 24～45 では 179～191 V と低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDP の性能が向上したことが判った。

#### <比較試験 2 及び評価>

実施例 46～71、比較例 7 及び比較例 8 の MgO 粉末の表面に形成されたフッ化物層の厚さを測定することは、MgO 粉末が微細であるため困難であった。そこで参考として同様の条件で処理した MgO スパッタ膜表面のフッ化物層の厚さを、X 線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また MgO 粉末の耐環境性は上記比較試験 1 と同様に MgO の炭酸塩 (MgCO<sub>3</sub>) に変化する困難性で評価した。具体的には、MgO 粉末表面の炭酸塩層は、温度が 40 °C で湿度が 90 % の大気中に 2 週間放置した後、赤外分光法 (FT-IR) の拡散反射法により炭酸塩に由来する 1450 cm<sup>-1</sup> 付近のピークの吸光度を相対値 (a. u. : 任意単位) で表して評価した。上記吸光度の相対値が小さい、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、MgO 粉末が耐環境性に優れていることになる。更に MgO 膜の放電開始電圧 (V<sub>f</sub>) は上記比較試験 1 と同様にして測定した。これらの測定結果を表 5 及び表 6 に示した。

【表 5】

	粉末(MgO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カゝスの種類及び分圧(Torr)					炭酸塩 (a.u.)	
			カゝス	分圧	カゝス	分圧			
実施例46	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	10	10	179
実施例47	25	10	F <sub>2</sub>	72	—	—	9	9	180
実施例48	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	5	25	187
実施例49	25	10	F <sub>2</sub>	38	—	—	9	10	185
実施例50	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	17	7	180
実施例51	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	4	48	186
実施例52	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	4	48	181
実施例53	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	10	3	181
実施例54	25	1	HF	38	—	—	2	65	187
実施例55	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	1	58	186
実施例56	25	10	BF <sub>3</sub>	7.6	—	—	3	49	186
実施例57	25	10	SbF <sub>5</sub>	7.6	—	—	3	47	185
実施例58	25	10	SP <sub>4</sub>	7.6	—	—	1	53	187
比較例 7	—	—	—	—	—	—	未処理	78	195

【表 6】

	粉末(MgO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カ+スの種類及び分圧(Torr)					炭酸塩 (a.u.)	
			カ+ス	分圧	カ+ス	分圧			
実施例59	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	10	10	177
実施例60	25	10	F <sub>2</sub>	72	—	—	9	9	179
実施例61	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	5	25	185
実施例62	25	10	F <sub>2</sub>	38	—	—	9	10	180
実施例63	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	17	7	177
実施例64	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	4	48	188
実施例65	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	4	48	180
実施例66	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	10	3	179
実施例67	25	1	HF	38	—	—	2	65	185
実施例68	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	1	58	183
実施例69	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	10	10	170
実施例70	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	10	10	172
実施例71	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	10	10	171
比較例 8	—	—	—	—	—	—	未処理	78	196

表 5 及び表 6 から明らかなように、炭酸塩 (MgCO<sub>3</sub>) が比較例 7 及び 8 では 78 とかなり多く MgO 粉末表面に形成されたのに対し、実施例 46～71 では、3～65 とかなり少なくなった。また MgO 粉末 (MgO スパッタ膜) の表面に形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど炭酸塩が少なくなることが判った。

また放電開始電圧は比較例7及び8では195V及び196Vであったのに対し、実施例46～71では170～188Vと低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判った。

#### <実施例101～128>

MgO粉末をCaO粉末に替えたことを除いて、実施例1～14, 16, 18, 21, 23, 24, 26, 28, 31, 33, 34, 37, 39, 42及び44と同様に、ガラス基板の表面に膜本体をそれぞれ形成し、膜本体の表面にフッ化物層をそれぞれ形成した。これらのガラス基板を実施例101～128とした。

#### <実施例129～153>

気相法により作製したMgO粉末（平均粒径：100Å）を水中合成法により作製したCaO粉末（平均粒径：500Å）に替えたことを除いて、実施例46～63及び65～71と同様に、フッ化物層によりCaO粉末を被覆し、このCaO粉末を用いてガラス基板の表面に膜体を形成した。上記フッ化物層にて被覆されたCaO粉末及びガラス基板をそれぞれ実施例129～153とした。

#### <比較例101～104>

MgO粉末をCaO粉末に替えたことを除いて、比較例1～3及び5と同様に、ガラス基板の表面に膜本体をそれぞれ形成し、膜本体の表面を改質しなかった。これらのガラス基板を比較例101～104とした。

#### <比較例105及び106>

気相法により作製したMgO粉末（平均粒径：100Å）を水中合成法により作製したCaO粉末（平均粒径：500Å）に替えたことを除いて、比較例7及び8と同様に、表面を改質していないCaO粉末を用いてガラス基板の表面に膜体を形成した。これらのCaO粉末及びガラス基板をそれぞれ比較例105及び106とした。

#### <比較試験3及び評価>

実施例101～128及び比較例101～104のガラス基板上の膜本体表面に形成されたフッ化物層の厚さをX線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

Figure 1 displays a series of 12 histograms, labeled  $x_0$  through  $x_{11}$ , showing the distribution of the number of non-zero elements in the vector  $x_k$  for  $k = 0, 1, \dots, 11$ . The x-axis represents the number of non-zero elements, ranging from 0 to 100. The y-axis represents the count, ranging from 0 to 10. The distributions are centered around 50 for  $x_0$ , 40 for  $x_1$ , 30 for  $x_2$ , 20 for  $x_3$ , 10 for  $x_4$ , 5 for  $x_5$ , 2 for  $x_6$ , 1 for  $x_7$ , 0 for  $x_8$ , 1 for  $x_9$ , 2 for  $x_{10}$ , and 5 for  $x_{11}$ .

- 49 -

【表 7】

	膜本体(CaO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カゝスの種類及び分圧(Torr)						
			カゝス	分圧	カゝス	分圧			
実施例101	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	30	1	165
実施例102	25	10	F <sub>2</sub>	72	—	—	18	1	162
実施例103	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	15	1	160
実施例104	25	10	F <sub>2</sub>	38	—	—	12	2	162
実施例105	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	26	1	158
実施例106	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	5	10	172
実施例107	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	10	7	170
実施例108	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	25	2	163
実施例109	25	1	HF	38	—	—	10	8	174
実施例110	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	3	10	172
実施例111	25	10	BF <sub>3</sub>	7.6	—	—	4	12	170
実施例112	25	10	SbF <sub>5</sub>	7.6	—	—	8	5	166
実施例113	25	10	SF <sub>4</sub>	7.6	—	—	8	6	167
比較例101	—	—	—	—	—	—	未処理	20	180

【表 8】

	膜本体(CaO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カ <sup>+</sup> スの種類及び分圧(Torr)					炭酸塩の 厚さ (nm)	
			カ <sup>+</sup> ス	分圧	カ <sup>+</sup> ス	分圧			
実施例114	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	15	1	160
実施例115	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	6	3	162
実施例116	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	17	1	158
実施例117	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	13	1	160
実施例118	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	4	3	163
実施例119	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	43	2	185
実施例120	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	19	5	191
実施例121	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	37	3	180
実施例122	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	33	4	188
実施例123	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	10	8	194
実施例124	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	37	3	180
実施例125	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	20	3	182
実施例126	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	40	2	176
実施例127	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	35	2	179
実施例128	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	8	10	191
比較例102	—	—	—	—	—	—	未処理	20	200
比較例103	—	—	—	—	—	—	未処理	25	205
比較例104	—	—	—	—	—	—	未処理	23	206

表7および表8から明らかなように、比較例101～104では、炭酸塩(CaCO<sub>3</sub>)が20nm及び25nmとかなり厚く膜本体表面に形成されたのに対し、実施例101～128では、1～12nmと薄くなった。また膜本体の表面に形成されたフッ化物の厚さが厚いほど炭酸塩の厚さが薄くなった。

更に放電開始電圧は比較例101では、180Vであったのに対して、比較例

101に対応する実施例101~113では、158~174Vと若干低くなり、比較例102~104では、200~206Vであったのに対し、比較例102~104に対応する実施例114~128では、158~194Vと低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判った。

#### <比較試験4及び評価>

実施例129~153、比較例105及び106のCaO粉末の表面に形成されたフッ化物層の厚さを測定することは、CaO粉末が微細であるため困難であった。そこで参考として同様の条件で処理したCaOスパッタ膜表面のフッ化物層の厚さを、X線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

またCaO粉末の耐環境性は、上記比較試験3と同様にCaOの炭酸塩(CaCO<sub>3</sub>)に変化する困難性で評価した。具体的には、CaO粉末表面の炭酸塩層は、温度が40℃で、湿度が90%の大気中(CO<sub>2</sub>濃度:約300ppm)に2週間放置した後、赤外分光法(FT-IR)の拡散反射法により炭酸塩に由来する1450cm<sup>-1</sup>付近のピークの吸光度を相対値(a. u. :任意単位)で表して評価した。上記吸光度の相対値が小さい、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、CaO粉末が耐環境性に優れていることになる。更に、膜体の放電開始電圧(V<sub>f</sub>)は、上記比較試験3と同様にして測定した。これらの測定結果を表9及び表10に示した。

【表 9】

	粉末(CaO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩 (a.u.)	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カースの種類及び分圧(Torr)						
			カース	分圧	カース	分圧			
実施例129	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	15	9	183
実施例130	25	10	F <sub>2</sub>	72	—	—	11	21	181
実施例131	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	6	20	190
実施例132	25	10	F <sub>2</sub>	38	—	—	15	12	183
実施例133	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	17	8	180
実施例134	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	10	25	185
実施例135	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	9	24	196
実施例136	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	13	15	195
実施例137	25	1	HF	38	—	—	4	40	195
実施例138	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	4	52	196
実施例139	25	10	BF <sub>3</sub>	7.6	—	—	8	33	188
実施例140	25	10	SbF <sub>5</sub>	7.6	—	—	6	40	190
実施例141	25	10	SF <sub>6</sub>	7.6	—	—	5	38	191
比較例105	—	—	—	—	—	—	未処理	92	206

【表 10】

	粉末(CaO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩 (a.u.)	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カゝスの種類及び分圧(Torr)						
			カゝス	分圧	カゝス	分圧			
実施例142	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	15	9	180
実施例143	25	10	F <sub>2</sub>	72	—	—	11	21	185
実施例144	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	6	20	186
実施例145	25	10	F <sub>2</sub>	38	—	—	15	12	180
実施例146	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	17	8	176
実施例147	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	9	24	188
実施例148	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	13	15	180
実施例149	25	1	HF	38	—	—	4	40	189
実施例150	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	4	52	192
実施例151	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	15	9	176
実施例152	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	15	9	179
実施例153	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	15	9	183
比較例106	—	—	—	—	—	—	未処理	92	199

表9及び表10から明らかなように、炭酸塩が比較例105及び106では、92とかなり多くCaO粉末表面に形成されたのに対し、実施例129～153では、8～52とかなり少なくなった。またCaO粉末(CaOスパッタ膜)の表面の形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど炭酸塩が少なくなった。

更に放電開始電圧は、比較例105及び106では、206及び199Vであ

ったのに対し、実施例129～153では、176～196Vと低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判った。

#### <実施例201～227>

先ず図1に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5 $\mu$ m）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20 $\mu$ m）をスクリーン印刷法により形成した。次にこのガラス基板13を大気中で150℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で550℃に30分間保持して焼成した。

実施例101と同様の操作で、ガラス基板の表面に表11に示す各種蒸着材を用いて膜本体（蒸着膜）を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を表11に示すそれぞれの条件で膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。これらガラス基板をそれぞれ実施例201～227とした。なお、実施例224～227では、MgOにLaB<sub>6</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ2mol%添加した蒸着材を用いて成膜し、フッ素改質を行った。

#### <実施例228～250>

水中合成法により作製した酸化物粉末（平均粒径：約500Å、）5gを、表12に示す条件下でフッ素化处理し、酸化物粉末の表面を改質した。即ち酸化物粉末の表面をフッ化物層により被覆した。これらの酸化物粉末を実施例228～250の酸化物粉末とした。

一方、図3に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（厚さ5 $\mu$ m）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20 $\mu$ m）をスクリーン印刷法により形成した。次いで上記表面がフッ化物層により被覆された酸化物粉末を5重量%と、バインダとして有機酸化合物1.25重量%（焼成後、表12のバインダの欄に示す酸化物となる。）と、溶媒としてエチルセロソルブを93.75重量%とを混合して膜用分散液を調製した。次にこの分散液を上記ガラス基板13にスピンコート法により塗布して膜体（スピンコート膜）を成膜した。更に上記ガラス基板を大気中で60℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で580℃に10分間保持

して焼成した。これらのガラス基板を実施例228～250のガラス基板とした。

#### <比較例201～227>

実施例201～227と同様にガラス基板に、それぞれ膜本体（蒸着膜）を電子ビーム蒸着法により形成したが、膜本体の表面は改質しなかった。これらのガラス基板を比較例201～B227とした。

#### <比較例228～250>

表面を改質していない酸化物粉末を用いて、ガラス基板の表面に実施例228～250と同様に、スピンコート法により膜体（酸化物膜）を形成した。上記酸化物粉末及び上記ガラス基板を比較例228～250とした。

#### <比較試験5及び評価>

実施例201～227及び比較例201～227のガラス基板上の膜本体（酸化物の蒸着膜）表面に形成されたフッ化物層の厚さをX線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また膜本体の耐環境性は、膜本体が炭酸塩に変化する困難性で評価した。具体的には、炭酸塩層は、温度40℃で、湿度が90%の大気中（CO<sub>2</sub>濃度：約300ppm）に2週間放置した後に、X線光電子分光法により膜本体の深さ方向の元素分析を行い、炭酸塩に由来するカーボンの確認される深さで評価した。この深さが浅い、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、保護膜が耐環境性に優れていることになる。

更に膜の放電開始電圧（V<sub>f</sub>）は、実施例201～227及び比較例201～227のガラス基板をチャンバ内に設置し、このチャンバ内を排気後、400TorrのHe-2%Xe混合ガスで満たし、10kHzの電圧を印加して測定した。これらの測定結果を表11及び表12に示した。

【表 1 1】

	蒸着材	膜本体表面の改質条件				フッ化物 層の厚さ (nm)	耐環境性 炭素埃の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
		温度 (°C)	時間 (分)	カ <sup>+</sup> スの 種類	カ <sup>+</sup> スの 分圧 (Torr)			
実施例201	SrO	25	1	HF	38	16	1	160
実施例202	BaO	//	//	//	//	15	1	165
実施例203	(Ca・Sr)O	//	//	//	//	12	2	155
実施例204	(Mg・Sr)O	//	//	//	//	10	2	156
実施例205	(Sr・Ba)O	//	//	//	//	16	1	160
実施例206	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	8	2	192
実施例207	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	6	1	188
実施例208	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	5	2	182
実施例209	CeO <sub>2</sub>	//	//	//	//	10	2	190
実施例210	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	7	4	176
実施例211	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	7	3	178
実施例212	MgGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	7	3	182
実施例213	MgY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	8	3	176
実施例214	MgLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	6	2	172
実施例215	CaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	5	1	185
実施例216	CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	7	1	181
実施例217	CaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	9	2	180
実施例218	SrGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	10	4	171
実施例219	SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	10	4	168
実施例220	SrLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	12	3	174
実施例221	BaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	15	3	177
実施例222	BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	18	1	182
実施例223	BaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	16	1	180
実施例224	MgO:La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	10	2	162
実施例225	MgO:La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	8	4	158
実施例226	MgO:Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	12	5	157
実施例227	MgO:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	12	2	158

【表 1 2】

	蒸着材	膜本体表面の改質条件				フッ化物 層の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
		温度 (°C)	時間 (分)	カ <sup>+</sup> スの 種類	カ <sup>+</sup> スの 分圧 (Torr)		炭酸塩の 厚さ (nm)	
比較例201	SrO	—	—	—	—	—	22	185
比較例202	BaO	—	—	—	—	—	28	186
比較例203	(Ca・Sr)O	—	—	—	—	—	25	179
比較例204	(Mg・Sr)O	—	—	—	—	—	22	176
比較例205	(Sr・Ba)O	—	—	—	—	—	25	191
比較例206	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	18	213
比較例207	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	20	206
比較例208	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	25	200
比較例209	CeO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	16	198
比較例210	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	19	190
比較例211	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	26	208
比較例212	MgGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	16	212
比較例213	MgY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	18	190
比較例214	MgLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	26	185
比較例215	CaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	14	187
比較例216	CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	16	189
比較例217	CaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	20	192
比較例218	SrGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	22	192
比較例219	SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	27	185
比較例220	SrLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	18	195
比較例221	BaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	16	202
比較例222	BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	14	201
比較例223	BaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	24	206
比較例224	MgO:LaB <sub>6</sub>	—	—	—	—	—	18	188
比較例225	MgO:La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	14	180
比較例226	MgO:Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	16	182
比較例227	MgO:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	16	186

表 1 1 及び表 1 2 から明らかなように、比較例 2 0 1 ～ 2 2 7 では炭酸塩が 1

4 nm～28 nmとかなり厚く膜本体表面に形成されたのに対し、実施例201～227では1～5 nmと薄くなった。また実施例201～227では膜本体の表面に形成されたフッ化物の厚さが厚いほど炭酸塩の厚さが薄くなった。

更に放電開始電圧は、比較例201～227では176～213 Vであったのに対して、比較例201～227に対応する実施例201～227では155～192 Vと若干低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判った。

#### <比較試験6及び評価>

実施例228～250、比較例228及び250の酸化物粉末の表面に形成されたフッ化物層の厚さを測定することは、酸化物粉末が微細であるため困難であった。そこで参考として同様の条件で処理したスパッタ膜表面のフッ化物層の厚さを、X線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また酸化物粉末の耐環境性は、上記比較試験5と同様に炭酸塩に変化する困難性で評価した。具体的には、酸化物粉末表面の炭酸塩層は、温度が40℃で、湿度が90%の大気中(CO<sub>2</sub>濃度：約300 ppm)に2週間放置した後、赤外分光法(F T - I R)の拡散反射法により炭酸塩に由来する1450 cm<sup>-1</sup>付近のピークの吸光度を相対値(a. u. : 任意単位)で表して評価した。上記吸光度の相対値が小さい、即ち炭酸塩層の厚さが薄いほど、酸化物粉末が耐環境性に優れていることになる。更に、膜体の放電開始電圧(V<sub>f</sub>)は、上記比較試験5と同様にして測定した。これらの測定結果を表13及び表14に示した。

【表 13】

	膜用分散液		酸化物粉末表面の改質条件				フッ化物 層の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
	酸化物 粉末	バインダ	温度 (°C)	時間 (分)	カゝスの 種類	カゝスの 分圧 (Torr)		炭酸塩 (a.u.)	
実施例228	SrO	SrO	25	10	HF/N <sub>2</sub>	8/752	6	18	183
実施例229	BaO	BaO	//	//	//	//	7	16	198
実施例230	(Ca・Sr)O	(Ca・Sr)O	//	//	//	//	8	25	180
実施例231	(Mg・Sr)O	(Mg・Sr)O	//	//	//	//	5	17	185
実施例232	(Sr・Ba)O	(Sr・Ba)O	//	//	//	//	6	18	184
実施例233	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	4	16	216
実施例234	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	5	20	201
実施例235	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	6	20	206
実施例236	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	8	31	210
実施例237	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	//	//	//	//	7	32	221
実施例238	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	//	//	//	//	5	25	209
実施例239	MgGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	4	20	209
実施例240	MgY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	3	18	196
実施例241	MgLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	4	25	198
実施例242	CaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	5	22	195
実施例243	CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	6	16	193
実施例244	CaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	8	14	190
実施例245	SrGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SrGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	8	26	186
実施例246	SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	9	20	189
実施例247	SrLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SrLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	10	21	194
実施例248	BaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	11	23	197
実施例249	BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	7	27	203
実施例250	BaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	BaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	//	//	//	//	11	19	200

表 13 及び表 14 から明らかなように、比較例 228～250 では、炭酸塩が

80～140とかなり多く酸化物粉末表面に形成されたのに対し、実施例228～250では、14～32とかなり少なくなった。

また放電開始電圧は、比較例228～250では190～240Vであったのに対し、比較例228～250に対応する実施例228～250では180～221Vと低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDPの性能が向上したことが判った。

#### <実施例301>

先ず図1に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5 $\mu$ m）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20 $\mu$ m）をスクリーン印刷法により形成した。次いでこのガラス基板13を大気中で150℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で550℃に30分間保持して焼成した。

次に純度が99.8%のMgO焼結体ペレットを真空中で電子ビーム蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着して膜本体14aを形成した。この膜本体14の成膜条件は、加速電圧が15kV、蒸着圧力が $1 \times 10^{-2}$ Pa、蒸着距離が600mmであった。このガラス基板13を大気に暴露した後に、膜本体14aをガラス基板13とともに大気中で350℃の温度で1時間焼成して、膜本体14aを活性化させた。このガラス基板13を実施例301とした。

#### <実施例302>

膜本体の焼成温度を400℃としたことを除いて、実施例301と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を実施例302とした。

#### <実施例303>

膜本体の焼成温度を450℃にしたことを除いて、実施例301と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を実施例303とした。

#### <実施例304>

膜本体の焼成温度を400℃とし、焼成時間を10分間としたことを除いて、実施例301と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を実施例304とした。

#### ＜実施例 305＞

膜本体の焼成温度を 400℃とし、焼成時間を 5 時間としたことを除いて、実施例 301 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を実施例 305 とした。

#### ＜実施例 306＞

実施例 304 と同様にして得られたガラス基板を圧力が 38 Torr の HF ガス雰囲気中（温度 25℃）に 10 分間保持して膜本体の表面を改質し、膜本体の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 306 とした。

#### ＜実施例 307＞

蒸着後、大気に暴露させず、かつ加熱による活性化を行わなかったこと以外は実施例 306 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を実施例 307 とした。

#### ＜比較例 301＞

膜本体を焼成しなかった（未加熱）ことを除いて、実施例 301 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 301 とした。

#### ＜比較試験 7 及び評価＞

実施例 301～307 及び比較例 1 のガラス基板を大気中に放置して所定時間毎に膜本体の汚染量（汚染とは主に大気中の  $H_2O$  及び  $CO_2$  による汚染をいう。）をそれぞれ測定した。汚染量は上記各ガラス基板を真空チャンバ内で室温から 1000℃まで加熱し、このときのチャンバ内の圧力変化をモニタし、室温から 1000℃までの概算の総脱ガス量として求めた。その結果を図 6～図 8 に示す。

図 6 から明らかなように、比較例 301 では大気中に放置すると急激に汚染量が増大するのに対し、実施例 301～303 では汚染量の増大する割合が小さかった。また焼成温度を高くした実施例 303 の方が焼成温度が低い実施例 301 より汚染量の増大する割合が小さくなることが判った。

図 7 から明らかなように、焼成時間の長い実施例 306 の方が焼成時間の短い実施例 304 より汚染量の増大する割合が小さくなることが判った。

図 8 から明らかなように、フッ素化処理を行うと、極端に汚染量の増大する割

合が小さくなり、また大気に暴露させずにフッ素化処理を行った方がその効果は更に大きいことが判った。

#### <実施例401>

先ず図5に示すように、厚さ3mmの前面ガラス基板13の表面にAgの表示電極16（膜厚5 $\mu$ m）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層17（膜厚20 $\mu$ m）をスクリーン印刷法により形成した。次いでこのガラス基板13を大気中で150℃に30分間保持して乾燥した後に、大気中で550℃に30分間保持して焼成した。

次に純度が99.8%のMgO焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法により上記ガラス基板13の透明誘電体層17表面を覆うように蒸着してMgOからなる保護膜54を形成した。この保護膜54の成膜条件は、加速電圧が15kV、蒸着圧力が $1 \times 10^{-2}$ Pa、蒸着距離が600mmであった。更にこのガラス基板13を圧力が152TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して保護膜14の表面を改質し、保護膜54の表面にフッ化物層55を形成した。このガラス基板13を実施例401とした。

#### <実施例402>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が76TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例402とした。

#### <実施例403>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例403とした。

#### <実施例404>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が38TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成し

た。このガラス基板を実施例404とした。

#### <実施例405>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が3.8 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に60分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例405とした。

#### <実施例406>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例406とした。

#### <実施例407>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガスと分圧が75.2 TorrのN<sub>2</sub>ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例407とした。

#### <実施例408>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのF<sub>2</sub>ガス雰囲気中（温度100℃）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例408とした。

#### <実施例409>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が3.8 TorrのHFガス雰囲気中（温度25℃）に1分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例409とした。

#### <実施例410>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形

成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのHFガスと分圧が752 TorrのN<sub>2</sub>ガスとの混合ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例410とした。

#### <実施例411>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのBF<sub>3</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例411とした。

#### <実施例412>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を圧力が7.6 TorrのSbF<sub>3</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例412とした。

#### <実施例413>

実施例401と同様にガラス基板の表面に保護膜を電子ビーム蒸着法により形成した後に、このガラス基板を分圧が7.6 TorrのSF<sub>6</sub>ガス雰囲気中（温度25℃）に10分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例413とした。

#### <実施例414>

先ず実施例401と同様に電極付ガラス基板を作製した後、純度が99.99%（4N）の5インチサイズのMgOターゲットを用いてスパッタリング法によりガラス基板に透明誘電体層表面を覆うように保護膜を形成する。この保護膜の成膜条件は、高周波出力が1kW、スパッタ圧力が1.33Pa、アルゴンガスに対する酸素濃度が10%、基板温度が150℃であった。

次に上記実施例401と同様にガラス基板をF<sub>2</sub>ガス雰囲気中保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例414とした。

#### <実施例415>

実施例 4 1 4 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスパッタリング法により形成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 Torr の H F ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 5 とした。

#### <実施例 4 1 6>

先ず厚さ 3 mm の前面ガラス基板 1 3 の表面に A g の表示電極 1 6（膜厚 5  $\mu$  m）をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層（膜厚 2 0  $\mu$  m）をスクリーン印刷法により形成した。次いで M g O 成分を含むバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を 7 9 重量%と、M g O 成分を含まないバインダとしてエチルセルロースを 2 重量%と、溶媒として  $\alpha$ -テルピネオールを 1 9 重量%を混合して M g O ペーストを調製し、この M g O ペーストを上記ガラス基板上にスクリーン印刷法により塗布して保護膜を形成した。

次に上記ガラス基板を大気中で 1 5 0 °C に 3 0 分間保持して乾燥した後に、大気中で 5 5 0 °C に 3 0 分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が 1 5 2 Torr の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 6 とした。

#### <実施例 4 1 7>

実施例 4 1 6 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 Torr の H F ガス雰囲気中（温度 2 5 °C）に 1 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 7 とした。

#### <実施例 4 1 8>

気相法により作製した平均粒径が 1 0 0 Å の M g O 粉末（宇部マテリアルズ製）を 5 重量%と、M g O 成分のバインダとして有機酸マグネシウム（日化産製、ナフテックスマグネシウム）を 7 5 重量%及びエチルセルロースを 2 重量%と、溶媒として  $\alpha$ -テルピネオールを 1 8 重量%を混合して粉末含有 M g O ペーストを調製した。この粉末含有 M g O ペーストを用いて実施例 4 1 6 と同様にガラス

基板の表面に保護膜を形成し、更に保護膜の表面を改質して保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 8 とした。

#### <実施例 4 1 9>

先ず厚さ 3 mm のガラス基板の表面に Ag の表示電極 1 6 (膜厚 5  $\mu$ m) をスクリーン印刷法により形成した後に、ガラスからなる透明誘電体層 (膜厚 2 0  $\mu$ m) をスクリーン印刷法により形成した。次いで MgO 成分を含むバインダとしてマグネシウムジエトキシドを 1. 2 5 重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを 9 8. 7 5 重量%とを混合して均一な MgO コーティング液を調製し、このコーティング液を上記ガラス基板上にスピンコート法により塗布して保護膜を成膜した。

次に上記ガラス基板を大気中で 6 0  $^{\circ}$ C に 3 0 分間保持して乾燥した後に、大気中で 5 8 0  $^{\circ}$ C に 1 0 分間保持して焼成した。更にこのガラス基板を圧力が 1 5 2 Torr の F<sub>2</sub> ガス雰囲気中 (温度 2 5  $^{\circ}$ C) に 1 0 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 1 9 とした。

#### <実施例 4 2 0>

実施例 4 1 9 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスピンコート法により形成し乾燥・焼成した後に、このガラス基板を圧力が 3 8 Torr の H F ガス雰囲気中 (温度 2 5  $^{\circ}$ C) に 1 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 2 0 とした。

#### <実施例 4 2 1>

気相法により作製した平均粒径が 1 0 0 Å の MgO 粉末 (宇部マテリアルズ製) を 5 重量%と、MgO 成分のバインダとしてマグネシウムジエトキシドを 1. 2 5 重量%と、溶媒としてメチルセロソルブを 9 3. 7 5 重量%を混合して均一な粉末含有 MgO コーティング液を調製した。このコーティング液を用いて実施例 4 1 9 と同様にガラス基板の表面に保護膜を形成し、更に保護膜の表面を改質して保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 2 1 とした。

#### <実施例 4 2 2>

実施例 4 0 1 と同様に純度が 9 9 . 5 % 以上の  $\text{CaO}$  の焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法によりガラス基板の透明誘電体層表面を覆うように蒸着して  $\text{CaO}$  からなる保護膜を形成した。次にこのガラス基板を実施例 4 0 9 と同様にして圧力が 3 8 Torr の  $\text{HF}$  ガス雰囲気中（温度 2 5  $^{\circ}\text{C}$ ）に 1 分間保持して保護膜の表面を改質し、保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 2 2 とした。

#### <実施例 4 2 3>

純度が 9 9 . 5 % 以上の  $\text{SrO}$  の焼結体ペレットを用いて  $\text{SrO}$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 4 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 2 3 とした。

#### <実施例 4 2 4>

純度が 9 9 . 5 % 以上の  $\text{BaO}$  の焼結体ペレットを用いて  $\text{BaO}$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 4 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 2 4 とした。

#### <実施例 4 2 5>

純度が 9 9 . 5 % 以上の  $(\text{Ca} \cdot \text{Sr})\text{O}$  の焼結体ペレットを用いて  $(\text{Ca} \cdot \text{Sr})\text{O}$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 4 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 2 5 とした。

#### <実施例 4 2 6>

純度が 9 9 . 5 % 以上の  $(\text{Mg} \cdot \text{Sr})\text{O}$  の焼結体ペレットを用いて  $(\text{Mg} \cdot \text{Sr})\text{O}$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 4 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 2 6 とした。

#### <実施例 4 2 7>

純度が 9 9 . 5 % 以上の  $(\text{Sr} \cdot \text{Ba})\text{O}$  の焼結体ペレットを用いて  $(\text{Sr} \cdot \text{Ba})\text{O}$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 4 2 2 と同様にして保

純度が 99.5%以上の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結体ペレットを用いて Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 422 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 428 とした。

純度が 99.5%以上の  $Gd_2O_3$  の焼結体ペレットを用いて  $Gd_2O_3$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 422 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 429 とした。

純度が 99.5%以上の  $Dy_2O_3$  の焼結体ペレットを用いて  $Dy_2O_3$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 422 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 430 とした。

純度が 99.5%以上のCeO<sub>2</sub>の焼結体ペレットを用いてCeO<sub>2</sub>からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例431とした。

純度が99.5%以上の $\text{La}_2\text{O}_3$ の焼結体ペレットを用いて $\text{La}_2\text{O}_3$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例432とした。

純度が99.5%以上の $\text{Yb}_2\text{O}_3$ の焼結体ペレットを用いて $\text{Yb}_2\text{O}_3$ からなる

保護膜を形成したことを除いて、実施例 4 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 3 3 とした。

#### <実施例 4 3 4>

純度が 99.5% 以上の  $MgGd_2O_4$  の焼結体ペレットを用いて  $MgGd_2O_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 4 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 3 4 とした。

#### <実施例 4 3 5>

純度が 99.5% 以上の  $MgY_2O_4$  の焼結体ペレットを用いて  $MgY_2O_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 4 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 3 5 とした。

#### <実施例 4 3 6>

純度が 99.5% 以上の  $MgL a_2O_4$  の焼結体ペレットを用いて  $MgL a_2O_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 4 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 3 6 とした。

#### <実施例 4 3 7>

純度が 99.5% 以上の  $CaGd_2O_4$  の焼結体ペレットを用いて  $CaGd_2O_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 4 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 3 7 とした。

#### <実施例 4 3 8>

純度が 99.5% 以上の  $CaY_2O_4$  の焼結体ペレットを用いて  $CaY_2O_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例 4 2 2 と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例 4 3 8 とした。

#### <実施例 4 3 9>

純度が99.5%以上の $\text{CaLa}_2\text{O}_4$ の焼結体ペレットを用いて $\text{CaLa}_2\text{O}_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例439とした。

#### <実施例440>

純度が99.5%以上の $\text{SrGd}_2\text{O}_4$ の焼結体ペレットを用いて $\text{SrGd}_2\text{O}_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例440とした。

#### <実施例441>

純度が99.5%以上の $\text{SrY}_2\text{O}_4$ の焼結体ペレットを用いて $\text{SrY}_2\text{O}_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例441とした。

#### <実施例442>

純度が99.5%以上の $\text{SrLa}_2\text{O}_4$ の焼結体ペレットを用いて $\text{SrLa}_2\text{O}_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例442とした。

#### <実施例443>

純度が99.5%以上の $\text{BaGd}_2\text{O}_4$ の焼結体ペレットを用いて $\text{BaGd}_2\text{O}_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例443とした。

#### <実施例444>

純度が99.5%以上の $\text{BaY}_2\text{O}_4$ の焼結体ペレットを用いて $\text{BaY}_2\text{O}_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、実施例422と同様にして保護膜の表面を改質し、この保護膜の表面にフッ化物層を形成した。このガラス基板を実施例444とした。



<比較例 4 0 2 >

実施例 4 1 4 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスパッタリング法により形成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 4 0 2 とした。

<比較例 4 0 3 >

実施例 4 1 6 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 4 0 3 とした。

<比較例 4 0 4 >

実施例 4 1 8 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスクリーン印刷法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 4 0 4 とした。

<比較例 4 0 5 >

実施例 4 1 9 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスピンコート法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例 4 0 5 とした。

<比較例 4 0 6 >

実施例 4 2 1 と同様にガラス基板の表面に保護膜をスピンコート法により形成し乾燥・焼成したが、この保護膜の表面を改質しなかった。このガラス基板を比較例 4 0 6 とした。

<比較例 4 0 7 >

実施例 4 0 1 と同様に純度が 99.5% 以上の  $\text{CaO}$  の焼結体ペレットを電子ビーム蒸着法によりガラス基板の透明誘電体層表面を覆うように蒸着して  $\text{CaO}$  からなる保護膜を形成したが、この保護膜の表面は改質しなかった。このガラス基板を比較例 4 0 7 とした。

<比較例 4 0 8 >

純度が 99.5% 以上の  $\text{SrO}$  の焼結体ペレットを用いて  $\text{SrO}$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 4 0 7 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 4 0 8 とした。

<比較例 4 0 9 >

純度が 99.5%以上のBaOの焼結体ペレットを用いてBaOからなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 4 0 7と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 4 0 9とした。

<比較例 4 1 0 >

純度が 99.5%以上の(Ca・Sr)Oの焼結体ペレットを用いて(Ca・Sr)Oからなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 4 0 7と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 4 1 0とした。

<比較例 4 1 1 >

純度が 99.5%以上の(Mg・Sr)Oの焼結体ペレットを用いて(Mg・Sr)Oからなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 4 0 7と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 4 1 1とした。

<比較例 4 1 2 >

純度が 99.5%以上の(Sr・Ba)Oの焼結体ペレットを用いて(Sr・Ba)Oからなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 4 0 7と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 4 1 2とした。

<比較例 4 1 3 >

純度が 99.5%以上のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結体ペレットを用いてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 4 0 7と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 4 1 3とした。

<比較例 4 1 4 >

純度が 99.5%以上のGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結体ペレットを用いてGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 4 0 7と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 4 1 4とした。

<比較例 4 1 5 >

純度が 99.5%以上のDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結体ペレットを用いてDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 4 0 7と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 4 1 5とした。

<比較例 4 1 6 >

純度が99.5%以上の $\text{CeO}_2$ の焼結体ペレットを用いて $\text{CeO}_2$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例416とした。

<比較例417>

純度が99.5%以上の $\text{La}_2\text{O}_3$ の焼結体ペレットを用いて $\text{La}_2\text{O}_3$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例417とした。

<比較例418>

純度が99.5%以上の $\text{Yb}_2\text{O}_3$ の焼結体ペレットを用いて $\text{Yb}_2\text{O}_3$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例418とした。

<比較例419>

純度が99.5%以上の $\text{MgGd}_2\text{O}_4$ の焼結体ペレットを用いて $\text{MgGd}_2\text{O}_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例419とした。

<比較例420>

純度が99.5%以上の $\text{MgY}_2\text{O}_4$ の焼結体ペレットを用いて $\text{MgY}_2\text{O}_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例420とした。

<比較例421>

純度が99.5%以上の $\text{MgL}_2\text{O}_4$ の焼結体ペレットを用いて $\text{MgL}_2\text{O}_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例421とした。

<比較例422>

純度が99.5%以上の $\text{CaGd}_2\text{O}_4$ の焼結体ペレットを用いて $\text{CaGd}_2\text{O}_4$ からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例407と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例422とした。

<比較例423>

純度が99.5%以上の $\text{CaY}_2\text{O}_4$ の焼結体ペレットを用いて $\text{CaY}_2\text{O}_4$ から

なる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 423 とした。

<比較例 424>

純度が 99.5% 以上の  $\text{CaLa}_2\text{O}_4$  の焼結体ペレットを用いて  $\text{CaLa}_2\text{O}_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 424 とした。

<比較例 425>

純度が 99.5% 以上の  $\text{SrGd}_2\text{O}_4$  の焼結体ペレットを用いて  $\text{SrGd}_2\text{O}_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 425 とした。

<比較例 426>

純度が 99.5% 以上の  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  の焼結体ペレットを用いて  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 426 とした。

<比較例 427>

純度が 99.5% 以上の  $\text{SrLa}_2\text{O}_4$  の焼結体ペレットを用いて  $\text{SrLa}_2\text{O}_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 427 とした。

<比較例 428>

純度が 99.5% 以上の  $\text{BaGd}_2\text{O}_4$  の焼結体ペレットを用いて  $\text{BaGd}_2\text{O}_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 428 とした。

<比較例 429>

純度が 99.5% 以上の  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  の焼結体ペレットを用いて  $\text{BaY}_2\text{O}_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 429 とした。

<比較例 430>

純度が 99.5% 以上の  $\text{BaLa}_2\text{O}_4$  の焼結体ペレットを用いて  $\text{BaLa}_2\text{O}_4$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板

を作製した。このガラス基板を比較例 430 とした。

<比較例 431>

純度が 99.5% 以上の  $MgO : LaB_6$  の焼結体ペレットを用いて  $MgO : LaB_6$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 431 とした。

<比較例 432>

純度が 99.5% 以上の  $MgO : La_2O_3$  の焼結体ペレットを用いて  $MgO : La_2O_3$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 432 とした。

<比較例 433>

純度が 99.5% 以上の  $MgO : Sc_2O_3$  の焼結体ペレットを用いて  $MgO : Sc_2O_3$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 433 とした。

<比較例 434>

純度が 99.5% 以上の  $MgO : Y_2O_3$  の焼結体ペレットを用いて  $MgO : Y_2O_3$  からなる保護膜を形成したことを除いて、比較例 407 と同様にしてガラス基板を作製した。このガラス基板を比較例 434 とした。

<比較試験 8 及び評価>

実施例 401～449 の前面ガラス基板上の保護膜表面に形成されたフッ化物層の厚さを X 線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行って測定した。

また実施例 401～449 及び比較例 401～434 の保護膜の耐環境性は上記比較試験 1 と同様に行った。

更に実施例 401～449 及び比較例 401～434 の保護膜の放電開始電圧 (Vf) は次のようにして測定した。

実施例 401～449 においては、先ず前面ガラス基板を PDP に組み込み、この PDP の各放電セルに除去用放電ガス ( $CF_4$  を含むガス) を封入した後に、表示電極間で面放電を開始させ、この放電により上記フッ化物層をエッチングして除去した。次に除去用放電ガスを除去した後に、表示用放電ガスとして 400 Torr の  $He - 2\% Xe$  混合ガスをパネル内に満たし、この状態で表示電極間に 10

k H z の交流電圧を印加して放電開始電圧を測定した。

比較例 4 0 1 ~ 4 3 4 においては、先ず前面ガラス基板を P D P に組み込み、この P D P の各放電セルに表示用放電ガスとして 4 0 0 Torr の H e - 2 % X e 混合ガスをパネル内に満たし、この状態で表示電極間に 1 0 k H z の交流電圧を印加して放電開始電圧を測定した。

これらの測定結果を表 1 5 ~ 表 1 9 に示した。

0045743-121099

【表 15】

	保護膜(MgO)表面の改質条件						フッ化物層 の厚さ (nm)	耐腐蝕性	放電開始 電圧 Vf (V)
	温度 (℃)	時間 (分)	カ+スの種類及び分圧(Torr)					炭酸塩の 厚さ (nm)	
			カ+ス	分圧	カ+ス	分圧			
実施例401	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	24	1	156
実施例402	25	10	F <sub>2</sub>	76	—	—	16	1	154
実施例403	25	1	F <sub>2</sub>	38	—	—	10	3	160
実施例404	25	10	F <sub>2</sub>	38	—	—	15	1	152
実施例405	25	60	F <sub>2</sub>	38	—	—	30	1	156
実施例406	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	5	7	166
実施例407	25	10	F <sub>2</sub>	7.6	N <sub>2</sub>	752	6	10	165
実施例408	100	10	F <sub>2</sub>	7.6	—	—	22	1	152
実施例409	25	1	HF	38	—	—	5	12	166
実施例410	25	10	HF	7.6	N <sub>2</sub>	752	2	15	168
実施例411	25	10	BF <sub>3</sub>	7.6	—	—	4	10	163
実施例412	25	10	SbF <sub>5</sub>	7.6	—	—	5	7	159
実施例413	25	10	SF <sub>6</sub>	7.6	—	—	2	11	165
実施例414	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	10	1	151
実施例415	25	1	HF	38	—	—	2	7	156
実施例416	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	36	2	170
実施例417	25	1	HF	38	—	—	6	15	178
実施例418	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	420	5	171
実施例419	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	42	2	173
実施例420	25	1	HF	38	—	—	6	18	180
実施例421	25	10	F <sub>2</sub>	152	—	—	510	7	178

【表 16】

	焼結体 ペレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 V <sub>f</sub> (V)
		温度 (℃)	時間 (分)	カゝス の種類	分圧 (Torr)			
実施例422	CaO	25	1	HF	38	10	8	170
実施例423	SrO					16	1	156
実施例424	BaO					15	1	161
実施例425	(Ca-Sr)O					12	2	151
実施例426	(Mg-Sr)O					10	2	150
実施例427	(Sr-Ba)O					16	1	154
実施例428	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					8	2	190
実施例429	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					6	1	183
実施例430	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					5	2	180
実施例431	CeO <sub>2</sub>					10	2	183
実施例432	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					7	4	171
実施例433	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					7	3	173
実施例434	MgGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					7	3	180
実施例435	MgY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					8	3	173

【表 17】

	焼結体 ペレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性 炭酸塩の 厚さ (nm)	放電開始 電圧 Vf (V)
		温度 (℃)	時間 (分)	カスの 種類	分圧 (Torr)			
実施例436	MgLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25	1	HF	38	6	2	170
実施例437	CaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					5	1	183
実施例438	CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					7	1	177
実施例439	CaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					9	2	177
実施例440	SrGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					10	4	164
実施例441	SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					10	4	163
実施例442	SrLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					12	3	170
実施例443	BaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					15	3	171
実施例444	BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					18	1	175
実施例445	BaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					16	1	171
実施例446	MgO:LaB <sub>6</sub>					10	2	155
実施例447	MgO:La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					8	4	156
実施例448	MgO:Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					12	5	153
実施例449	MgO:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					12	2	153

【表 18】

	焼結体 ペレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 Vf (V)
		温度 (℃)	時間 (分)	カース の種類	分圧 (Torr)		炭酸塩の 厚さ (nm)	
比較例401	MgO	—	—	—	—	未処理	17	172
比較例402	MgO						10	165
比較例403	MgO						22	196
比較例404	MgO						510	201
比較例405	MgO						30	195
比較例406	MgO						560	200
比較例407	CaO						20	180
比較例408	SrO						22	185
比較例409	BaO						28	186
比較例410	(Ca・Sr)O						25	179
比較例411	(Mg・Sr)O						22	176
比較例412	(Sr・Ba)O						25	191
比較例413	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						18	213
比較例414	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						20	206
比較例415	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						25	200
比較例416	CeO <sub>2</sub>						16	198
比較例417	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						19	190

【表 19】

	焼結体 ベレット の種類	保護膜表面の改質条件				フッ化物層 の厚さ (nm)	耐環境性	放電開始 電圧 V <sub>f</sub> (V)
		温度 (℃)	時間 (分)	カース の種類	分圧 (Torr)		炭酸塩の 厚さ (nm)	
比較例418	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						26	208
比較例419	MgGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						16	212
比較例420	MgY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						18	190
比較例421	MgLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						26	185
比較例422	CaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						14	187
比較例423	CaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						16	189
比較例424	CaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						20	192
比較例425	SrGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						22	192
比較例426	SrY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	未処理	27	185
比較例427	SrLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						18	195
比較例428	BaGd <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						16	202
比較例429	BaY <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						14	201
比較例430	BaLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						24	206
比較例431	MgO:LaB <sub>6</sub>						18	188
比較例432	MgO:La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						14	180
比較例433	MgO:Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						16	182
比較例434	MgO:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						16	186

表15～表19から明らかなように、比較例401～403，405及び407～434では炭酸塩（MgCO<sub>3</sub>）が10～30nmと比較的厚く保護膜表面に形成され、MgO粉末を含んだ比較例404及び406では炭酸塩（MgCO<sub>3</sub>）がほぼ保護膜全体に形成されたのに対し、実施例401～449では、1～18nmと薄くなった。また保護膜の表面に形成されたフッ化物層の厚さが厚いほど、炭酸塩の厚さが薄くなることが判った。

また放電開始電圧は比較例401及び402では172及び165Vであった

のに対し、比較例 401 及び 402 に対応する実施例 401～415 では 151～168 V と若干低くなり、比較例 403～406 では 195～201 V であったのに対し、比較例 403～406 に対応する実施例 416～421 では 170～180 V と低くなり、更に比較例 407～434 では 176～213 V であったのに対し、比較例 407～434 に対応する実施例 422～449 では 150～190 V と低くなった。これにより二次電子放出能が大きくなり、PDP の性能が向上したことが判った。

以上述べたように、本発明によれば、基板の表面に膜本体を形成し、この膜本体の表面にフッ化物層を形成したので、FPD の製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、膜本体中の MgO 等が大気中の CO<sub>2</sub> ガスや H<sub>2</sub>O ガスと殆ど反応しない。この結果、膜本体中の MgO 等が FPD の機能を損なうおそれのある MgCO<sub>3</sub> や Mg(OH)<sub>2</sub> 等に変質することは殆どないので、膜本体の耐環境性を向上できる。

また保護膜のうち基板と熱膨張係数が略同一の膜本体が接着されるので、熱サイクルにより保護膜が基板から剥離せず、保護膜の基板に対する密着性及び整合性が極めて良好となる。

また基板の表面に形成される膜体を、フッ化物層にて被覆された MgO 粉末等を用いて形成すれば、上記と同様に FPD の製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、膜体中の MgO 等が大気中の CO<sub>2</sub> ガスや H<sub>2</sub>O ガスと殆ど反応しない。この結果、膜体中の MgO 等が FPD の機能を損なうおそれのある MgCO<sub>3</sub> や Mg(OH)<sub>2</sub> 等に変質することは殆どなく、膜体の耐環境性を向上できる。また MgO 粉末等の表面を被覆するフッ化物層は極めて薄いため、この MgO 粉末等の機械的特性は表面にフッ化物層のない MgO 粉末等と略同一である。

またフッ化物層が MO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (M は Mg 等であり、 $0 \leq X < 2$ ,  $0 < Y \leq 4$  である。) であったり、フッ化物層をガス状フッ素化剤と MgO 等との反応にて得たり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF<sub>3</sub>、SbF<sub>5</sub> 又は SF<sub>6</sub> 等を用いたり、或いはフッ化物層の厚さを 0.1～1000 nm の範囲内に形成したりすれば、上記効果を更に顕著に奏することができる。

また基板の表面に膜本体を形成し、この膜本体をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体の表面にフッ化物層を形成すれば、膜本体中の $MgO$ 等がFPDの機能にとって有害な $MgCO_3$ や $Mg(OH)_2$ 等に殆ど変質しないため、後工程で上記 $MgCO_3$ や $Mg(OH)_2$ 等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPDの製造コストを低減できる。

また基板の表面に膜本体を真空中で形成し、この膜本体を大気に暴露させずに真空中又は不活性ガス雰囲気中でガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体の表面にフッ化物層を形成すれば、膜本体の表面にFPDに有害な $MgO$ 等の炭酸塩( $MgCO_3$ 等)や水酸化物( $Mg(OH)_2$ 等)の生成を防止或いは抑制することができる。

また基板の表面に膜本体を真空中で形成し、この膜本体を大気に暴露した後に膜本体を大気中で焼成して膜本体を活性化させ、更にガス状フッ素化剤にて表面処理することにより膜本体の表面にフッ化物層を形成すれば、膜本体の表面にFPDに有害な $MgO$ 等の炭酸塩( $MgCO_3$ 等)や水酸化物( $Mg(OH)_2$ 等)が生成されても、膜本体の焼成により膜本体が活性化され、膜本体の表面の $MgO$ 等の炭酸塩( $MgCO_3$ 等)や水酸化物( $Mg(OH)_2$ 等)が $CO_2$ 及び $H_2O$ として除去される。この状態で膜本体の表面にフッ化物層を形成することにより、膜本体の表面がフッ化物層により保護され、 $MgO$ 等の炭酸塩( $MgCO_3$ 等)や水酸化物( $Mg(OH)_2$ 等)の生成を防止或いは抑制することができる。なお、 $MgO$ 等の上記炭酸塩や水酸化物の生成は、 $MgO$ 等を真空中で成膜した後に、大気に暴露させずにフッ化処理を行った方が、より顕著に防止或いは抑制することができる。

また表面に膜本体及びフッ化物層が形成された基板の組立て前、組立て中又は組立て後に大気中で焼成することにより膜本体の活性化を行えば、膜本体に僅かに $MgO$ 等の水酸化物( $Mg(OH)_2$ 等)が生成されたときには $H_2O$ として除去でき、その後の大気中の水分による膜本体の再汚染速度を低下させることができる。

また $MgO$ 粉末等をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより $MgO$ 粉末等をフッ化物層にて被覆し、このフッ化物層により被覆された $MgO$ 粉末等とバ

インダと溶媒とを混合して調製された膜用ペースト又は膜用分散液を用いて基板の表面に膜体を形成すれば、上記と同様に膜体中の $MgO$ 粉末等がFPDの機能にとって有害な $MgCO_3$ や $Mg(OH)_2$ 等に殆ど変質しないため、後工程で上記 $MgCO_3$ や $Mg(OH)_2$ 等を除去する脱ガス処理工程時間を短縮又は脱ガス処理工程を省くことができ、FPDの製造コストを低減できる。

また圧力が1～760 Torrのガス状フッ素化剤により膜本体又は $MgO$ 粉末等を表面処理したり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $BF_3$ 、 $SbF_5$ 又は $SF_6$ を用いたりすれば、膜本体又は $MgO$ 粉末等の表面に二次電子放出能の高いフッ化物層を比較的容易に形成することができる。

また上記保護膜を用いてFPDを製造すれば、FPDの製造工数を大幅に低減できるので、安価にFPDを製造できる。

また基板の表面にアルカリ土類金属酸化物等からなる保護膜を形成し、この保護膜をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより保護膜の表面にフッ化物層を形成し、更に上記基板を用いてFPDを組立てた後にフッ化物層を除去すれば、FPDの製造過程において保護膜が大気中に長時間曝されても、保護膜が大気中の $CO_2$ ガスや水蒸気と殆ど反応しない。この結果、保護膜がFPDの機能を損なうおそれのあるアルカリ土類金属酸化物等の炭酸塩や水酸化物に変質することが殆どないので、保護膜の耐環境性を向上できる。一方、フッ化物層の保護膜との整合性は良好であるため、フッ化物層へのクラックの発生やフッ化物層の剥離を防止することができ、保護膜の変質保護効果を向上することができる。

またフッ化物層が $MO_xF_y$ （但し、Mはアルカリ土類金属等であり、 $0 \leq X < 2$ ， $0 < Y \leq 4$ である。）であったり、フッ化物層をガス状フッ素化剤と、アルカリ土類金属酸化物等との反応にて得たり、ガス状フッ素化剤としてフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $BF_3$ 、 $SbF_5$ 又は $SF_6$ 等を用いたり、或いはフッ化物層の厚さを0.1～1000 nmの範囲内に設定すれば、上記効果を更に顕著に奏することができる。

更に上記方法により製造された保護膜及びFPDでは、このFPDの組立て後にフッ化物層が除去されるので、FPDの放電特性を向上することができる。

[クレーム]

1. 基板(13)の表面に $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体(14a)と、前記膜本体(14a)の表面に形成されたフッ化物層(14b)とを備えたF P D用保護膜。

2. 基板(13)の表面に $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成される膜体(34a)がフッ化物層にて被覆された $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を用いて形成されたF P D用保護膜。

3. フッ化物層(14b)が $MO_xF_y$  (Mは $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ , アルカリ土類複合金属又は希土類金属, 或いはアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$ ,  $0 < Y \leq 4$ である。)である請求項1又は2記載のF P D用保護膜。

4. フッ化物層(14b)がガス状フッ素化剤と $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかとの反応によって得られた請求項1又は2記載のF P D用保護膜。

5. ガス状フッ素化剤がフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $BF_3$ 、 $SbF_5$ 又は $SF_6$ のいずれかである請求項4記載のF P D用保護膜。

6. フッ化物層(14b)の厚さが $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$ である請求項1ないし5いずれか記載のF P D用保護膜。

7. 基板(13)の表面に $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体(14a)を形成する工程と、

前記膜本体(14a)をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記膜本体(14a)の表面にフッ化物層(14b)を形成する工程と

を含むF P D用保護膜の製造方法。

8. 基板(13)の表面に膜本体(14a)を真空中で形成する工程と、  
前記膜本体(14a)を大気に暴露させずに真空中又は不活性ガス雰囲気中でガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記膜本体(14a)の表面にフッ化物層(14b)を形成する工程と

を含む請求項7記載のFPD用保護膜の製造方法。

9. 基板(13)の表面に膜本体(14a)を真空中で形成する工程と、  
前記膜本体(14a)を大気に暴露した後に前記膜本体(14a)を大気中で焼成して前記膜本体(14a)を活性化させる工程と、

ガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記膜本体(14a)の表面にフッ化物層(14b)を形成する工程と

を含む請求項7記載のFPD用保護膜の製造方法。

10. 表面に膜本体(14a)及びフッ化物層(14b)が形成された基板(13)のパネル組立て前、組立て中又は組立て後に大気中で焼成することにより前記膜本体(14a)の活性化を行う請求項8又は9記載のFPD用保護膜の製造方法。

11. MgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記MgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末をフッ化物層にて被覆する工程と、

前記フッ化物層により被覆されたMgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して膜用ペースト又は膜用分散液を調製する工程と、

前記膜用ペースト又は前記膜用分散液を用いて基板(13)の表面に膜体(34a)を形成する工程と

を含むFPD用保護膜の製造方法。

12. 圧力が1~760 Torrのガス状フッ素化剤により、MgO, CaO, SrO, BaO, アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物, 又はアルカ

り土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかにより形成された膜本体、或いはMgO、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末を表面処理した請求項7ないし11いずれか記載のFPDの保護膜の製造方法。

13. ガス状フッ素化剤がフッ素ガス、フッ化水素ガス、BF<sub>3</sub>、SbF<sub>5</sub>又はSF<sub>6</sub>のいずれかである請求項7ないし12いずれか記載のFPD用保護膜の製造方法。

14. 請求項2記載のFPD用保護膜(34)を形成するためにフッ化物層にて被覆されたMgO、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末。

15. フッ化物層の厚さが0.1～1000nmである請求項14記載の粉末。

16. 請求項14又は15記載のフッ化物層にて被覆されたMgO、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して調製された膜用ペースト。

17. 請求項14又は15記載のフッ化物層にて被覆されたMgO、CaO、SrO、BaO、アルカリ土類複合酸化物若しくは希土類酸化物、又はアルカリ土類酸化物及び希土類酸化物の複合酸化物のいずれかの粉末とバインダと溶媒とを混合して調製された膜用分散液。

18. 請求項1ないし6いずれか記載の保護膜を用いたことを特徴とするFPD。

19. 基板(13)の表面にアルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物からなる保護膜(54)を形成する工程と、

前記保護膜(54)をガス状フッ素化剤にて表面処理することにより前記保護膜(54)の表面にフッ化物層(55)を形成する工程と、

前記基板(13)を用いてF P D (10)を組立てた後に前記フッ化物層(55)を除去する工程と

を含むF P D 用保護膜の製造方法。

20. フッ化物層(55)が $MO_xF_y$  (但し、Mはアルカリ土類金属、アルカリ土類金属の複合金属、希土類金属、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$ ,  $0 < Y \leq 4$ である。)である請求項19記載のF P D 用保護膜の製造方法。

21. フッ化物層(55)がガス状フッ素化剤と、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属複合酸化物、希土類金属酸化物、又はアルカリ土類金属及び希土類金属の複合酸化物との反応により得られる請求項19又は20記載のF P D 用保護膜の製造方法。

22. ガス状フッ素化剤がフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $BF_3$ 、 $SbF_5$ 又は $SF_6$ のいずれかである請求項21記載のF P D 用保護膜の製造方法。

23. フッ化物層(55)の厚さが0.1~1000nmである請求項19ないし22いずれか記載のF P D 用保護膜の製造方法。

24. 請求項19ないし23いずれかの方法により製造されたF P D 用保護膜

25. 請求項24記載の保護膜を用いたF P D。

【開示内容の要約】

本発明により、保護膜の基板（誘電体層）との密着性及び整合性の低下を防止し、かつ保護膜の電気絶縁性の低下を防止する。また膜本体又は膜体中の $MgO$ 等が大気中の $CO_2$ ガスや $H_2O$ ガスと反応することをフッ化物層が阻止することにより、 $MgO$ 等のFPDに有害な $MgCO_3$ や $Mg(OH)_2$ 等への変質を防止する。

本発明では、図1に示すように、基板13の表面に膜本体14aが形成され、この膜本体14aの表面にフッ化物層14bが形成される。フッ化物層14bは $MO_xF_y$ （MはMg, Ca, Sr, Ba, アルカリ土類複合金属又は希土類金属、或いはアルカリ土類金属及び希土類金属の複合金属であり、 $0 \leq X < 2$ ,  $0 < Y \leq 4$ である。）であり、このフッ化物層14bはガス状フッ素化剤と $MgO$ 等との反応によって得られる。またガス状フッ素化剤としてはフッ素ガス、フッ化水素ガス、 $BF_3$ 、 $SbF_3$ 又は $SF_4$ を用いることが好ましい。